

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-012092

(43)Date of publication of application : 14.01.2000

(51)Int.Cl. H01M 10/40

H01M 4/02

H01M 4/04

H01M 4/58

(21)Application number : 10-179009 (71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO

LTD

(22) Date of filing : 25.06.1998 (72) Inventor : FUJIMOTO HIROSHI

(54) NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To increase the amount of energy in a lithium secondary battery and prolong the cycle life by using a lithium-containing transition metal oxide as a positive electrode active material, using a compound containing silicon atoms and capable of inserting/discharging lithium as a negative electrode active material, and causing the weight of the positive electrode active material included in the battery to be larger than that of the negative electrode active material.

SOLUTION: The total weight of a positive electrode active material included in a nonaqueous secondary battery is more than two times and less than 50 times the total weight of a negative electrode active material. A wound electrode group 2 made by successively laminating a positive electrode sheet, a microporous polyethylene film separator, a negative electrode sheet, and another separator, and winding these in a spiral manner, is stored in a nickel-plated, bottomed,

cylindrical battery can 1 serving both as a negative electrode terminal, and further an upper insulating plate 3 is inserted therein. A cylindrical battery is made by injecting an electrolyte into the battery can 1, inserting therein a layered product comprising a positive-electrode terminal 6, an insulation ring, a PTC element 63, a current interrupt element 62, and a pressure-responsive valve element 61, and caulking the battery can 1 with a gasket 5 in-between.

LEGAL STATUS [Date of request for examination] 13.02.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any
damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The nonaqueous rechargeable battery which this positive active material is lithium content transition-metals oxide, and is the compound with which this negative-electrode ingredient active material contains the silicon atom in which insertion emission of a lithium is possible in the electrode sheet containing positive active material, the electrode sheet containing a negative-electrode active material, and the nonaqueous rechargeable battery that consists of nonaqueous electrolyte, and is characterized by there being more total weight of the positive active material contained in the

above-mentioned nonaqueous rechargeable battery than the total weight of this negative-electrode active material.

[Claim 2] The nonaqueous rechargeable battery according to claim 1 with which total weight of the positive active material contained in the above-mentioned nonaqueous rechargeable battery is characterized by being 50 or less times of the total weight of this negative-electrode ingredient more than twice.

[Claim 3] The nonaqueous rechargeable battery according to claim 1 with which total weight of the positive active material contained in the above-mentioned nonaqueous rechargeable battery is characterized by being 30 or less times of the total weight of this negative-electrode active material 4 or more times.

[Claim 4] the electrode sheet which comes to paint the mixture with which the above-mentioned electrode sheet contains the above-mentioned positive active material or a negative-electrode active material to the both sides by using a metallic foil as a charge collector -- it is -- the mixture of the positive electrode of this electrode sheet -- the film thickness of a part -- the mixture of a negative electrode -- the nonaqueous rechargeable battery according to claim 1 characterized by being thicker than the thickness of a part.

[Claim 5] the mixture of the above-mentioned positive-electrode sheet -- the thickness of a part -- the mixture of a negative-electrode sheet -- the nonaqueous rechargeable battery according to claim 1 characterized by being 5

or less times of the thickness of a part 1.2 or more times.

[Claim 6] the above-mentioned positive electrode -- a mixture -- the content of inner positive active material -- 99 or less % of the weight 60 % of the weight or more -- a negative electrode -- a mixture -- the nonaqueous rechargeable battery according to claim 2 with which content of an inner negative-electrode active material is characterized by being 90 or less % of the weight 1% of the weight or more.

[Claim 7] the above-mentioned positive electrode -- a mixture -- the content of inner positive active material -- 98 or less % of the weight 70 % of the weight or more -- a negative electrode -- a mixture -- the nonaqueous rechargeable battery according to claim 2 with which content of an inner negative-electrode active material is characterized by being 80 or less % of the weight 8% of the weight or more.

[Claim 8] the negative electrode to the thickness of the negative-electrode charge collector in the above-mentioned negative-electrode sheet -- the nonaqueous rechargeable battery according to claim 1 with which thickness of a mixture is characterized by being 20 or less times 0.2 or more times.

[Claim 9] the negative electrode to the thickness of the negative-electrode charge collector in the above-mentioned negative-electrode sheet -- the nonaqueous rechargeable battery according to claim 1 with which thickness of a

mixture is characterized by being 10 or less times 0.5 or more times.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the long lithium secondary battery of a cycle life by the nonaqueous rechargeable battery, especially high capacity.

[0002]

[Description of the Prior Art] The lithium contained in positive active material is first inserted in a negative-electrode ingredient, and the activity of a negative-electrode ingredient is raised in the lithium secondary battery using the positive active material containing the negative-electrode ingredient which does not contain a lithium metal, and a lithium. This is a charge reaction and the reaction for which a lithium ion is made to insert in positive active material from the reverse negative-electrode ingredient is a discharge reaction. Carbon is used as this type of a lithium cell negative-electrode ingredient. The geometric capacity of carbon (C₆ Li) is 372 mAh/g, and further high capacity

negative-electrode ingredient is desired. The geometric capacity of the silicon which forms a lithium and an intermetallic compound surpasses 4000 mAh/g, and it is known well that it is larger than that of carbon. For example, the silicon of a single crystal is indicated in JP,5-74463,A, and amorphous silicon is indicated in JP,7-29602,A. moreover, the example which contains silicon in a Li-aluminum alloy with the alloy containing silicon -- JP,63-66369,A (silicon is 19 % of the weight) -- said -- 63-174275 (silicon is 0.05 - 1.0 % of the weight) -- said -- it is indicated by 63-285865 (silicon is 1 - 5 % of the weight). However, since each of such alloy patent application made the lithium the subject, the compound which does not contain a lithium was used for positive active material. Moreover, in JP,4-109562,A, 0.05 - 1.0% of the weight of the alloy is indicated for silicon. In JP,62-226563,A, the approach of mixing a lithium, the metal in which an alloy is possible, and graphite powder is indicated. However, it has come to use by all being inferior in a cycle life. As a reason which is inferior in the cycle life of silicon, the volume expands by that the electronic conduction nature is low and lithium insertion, and it is guessed that pulverization of the particle is carried out.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to raise the amount of energy of a lithium secondary battery, and raise a cycle life.

[0004]

[Means for Solving the Problem] The technical problem of this invention was solvable with the nonaqueous rechargeable battery which this positive active material is lithium content transition-metals oxide, and is the compound with which this negative-electrode active material contains the silicon atom in which insertion emission of a lithium is possible, and is characterized by for there to be more total weight of the positive active material contained in the above-mentioned nonaqueous rechargeable battery than the total weight of this negative-electrode active material in the electrode sheet containing positive active material, the electrode sheet containing a negative-electrode ingredient, and the nonaqueous rechargeable battery that consists of nonaqueous electrolyte.

[0005] Compared with carbon etc., since there were many amounts of lithium occlusion per one atom, as for the compound containing the above-mentioned silicon, it turned out that a cycle life changes greatly with balance of the amount of the active material used of a negative electrode, and the amount of the positive active material used. Although having been incorporated in the balance of this weight extent was common as for the amount of a positive electrode and the negative electrode used, in this invention, the operating weight of positive active material was preferably found by more than twice and that become and

effectiveness shows up [of that of a negative electrode] by unique operation.

[0006] Moreover, as for the thickness of the mixture in a negative-electrode sheet, it was desirable that it was thinner than the thickness in a positive-electrode sheet, and the thickness of the mixture in a negative-electrode sheet was further understood that 5 or less times of the thickness in a positive-electrode sheet are desirable 1.2 or more times. Although it is thought that this is related to the insertion emission rate containing the silicon atom currently used for a negative-electrode active material of the lithium ion of a compound and positive active material, it ** to special mention that a cycle life improves specifically by maintaining balance in the combination of the above-mentioned thickness.

[0007] furthermore -- the case where the compound containing this silicon atom is used for a negative-electrode active material -- a negative electrode -- it is desirable to use it at 90% or less to the weight of a mixture. namely, -- this -- a mixture -- it is desirable to make electric conduction agents, such as carbon and an impalpable powder metal, contain in addition to the compound containing an inner silicon atom. However, this carbon and an impalpable powder metal may function as active materials of an electrode. the compound which contains a silicon atom more preferably -- a negative electrode -- a mixture -- it is 80 or less % of the weight 8 % of the weight or more to weight. It was the unexpected

result of the electric conduction agent having been required also in the case of negative-electrode active materials other than carbon, such as the conventional Sn system negative electrode, but saying that cycle nature becomes good by use of comparatively more electric conduction agents than them.

[0008] Moreover, when painting the mixture of the compound containing the above-mentioned silicon atom on a negative-electrode charge collector, it turned out that setting it as the specific range to the thickness of a charge collector can improve cycle nature specifically. When a lithium was inserted in some compounds containing this silicon atom, it became clear that there was what has very large expansion of the volume. this -- a negative electrode -- when the thickness of a mixture was extremely thin, it turned out that a crack enters in the direction of a field, a charge collector becomes unreserved, or a mixture peels and falls, and cycle nature gets worse. on the contrary, a negative electrode -- when the thickness to the charge collector of a mixture was too large, it turned out that the electrode sheet itself is distorted by this expansion, or a charge collector is turned off when the worst. therefore -- desirable -- the thickness of a charge collector -- receiving -- a negative electrode -- the thickness of a mixture is 0.2 or more-time 20 or less times.

[0009] Many especially above-mentioned descriptions were having produced, evaluated and begun the cylinder cell which comes to form a winding group with

the sheet-like electrode, and having become clear, and were unexpected things.

[0010]

[Embodiment of the Invention] Although the mode of this invention is explained below, this invention is not limited to these.

(1) The nonaqueous rechargeable battery which this positive active material is lithium content transition-metals oxide, and is the compound with which this negative-electrode ingredient active material contains the silicon atom in which insertion emission of a lithium is possible in the electrode sheet containing positive active material, the electrode sheet containing a negative-electrode active material, and the nonaqueous rechargeable battery that consists of nonaqueous electrolyte, and is characterized by there being more total weight of the positive active material contained in the above-mentioned nonaqueous rechargeable battery than the total weight of this negative-electrode active material.

(2) A nonaqueous rechargeable battery given in the term 1 to which total weight of the positive active material contained in the above-mentioned nonaqueous rechargeable battery is characterized by being 50 or less times of the total weight of this negative-electrode ingredient more than twice.

(3) A nonaqueous rechargeable battery given in the term 1 to which total weight of the positive active material contained in the above-mentioned nonaqueous

rechargeable battery is characterized by being 30 or less times of the total weight of this negative-electrode active material 4 or more times.

(4) the electrode sheet which comes to paint the mixture with which the above-mentioned electrode sheet contains the above-mentioned positive active material or a negative-electrode active material to the both sides by using a metallic foil as a charge collector -- it is -- the mixture of the positive electrode of this electrode sheet -- the film thickness of a part -- the mixture of a negative electrode -- a nonaqueous rechargeable battery given in either of the terms 1-3 characterized by being thicker than the thickness of a part.

(5) the mixture of the above-mentioned positive-electrode sheet -- the thickness of a part -- the mixture of a negative-electrode sheet -- a nonaqueous rechargeable battery given in the term 4 characterized by being 5 or less times of the thickness of a part 1.2 or more times.

(6) the above-mentioned positive electrode -- a mixture -- the content of inner positive active material -- 99 or less % of the weight 60 % of the weight or more -- a negative electrode -- a mixture -- a nonaqueous rechargeable battery given in either of the terms 1-5 to which content of an inner negative-electrode active material is characterized by being 90 or less % of the weight 1% of the weight or more.

(7) the above-mentioned positive electrode -- a mixture -- the content of inner

positive active material -- 98 or less % of the weight 70 % of the weight or more -- a negative electrode -- a mixture -- a nonaqueous rechargeable battery given in the term 6 to which content of an inner negative-electrode active material is characterized by being 80 or less % of the weight 8% of the weight or more.

(8) the negative electrode to the thickness of the negative-electrode charge collector in the above-mentioned negative-electrode sheet -- a nonaqueous rechargeable battery given in either of the terms 1-7 to which thickness of a mixture is characterized by being 20 or less times 0.2 or more times.

(9) the negative electrode to the thickness of the negative-electrode charge collector in the above-mentioned negative-electrode sheet -- a nonaqueous rechargeable battery given in the term 8 to which thickness of a mixture is characterized by being 10 or less times 0.5 or more times.

(10) Term (1) Nonaqueous rechargeable battery whose average grain size of the compound which contains the silicon atom of a publication in - (9) is 0.01-100 micrometers.

(11) The nonaqueous rechargeable battery whose compound which contains the silicon atom of a publication in a term (10) is an alloy containing metals other than silicon and silicon.

(12) A nonaqueous rechargeable battery given in the term (11) which is at least one sort as which metals other than the silicon of this alloy were chosen from

alkaline earth metal, transition metals, and semimetal.

(13) The nonaqueous rechargeable battery whose at least one sort of a term

(11) or a metal given in (12) is germanium, Be, Ag, aluminum, Au, Cd, Ga, In, Sb, Sn, and Zn.

(14) Term (1) Nonaqueous rechargeable battery whose compound which contains the silicon atom of a publication in - (9) is the silicon which removed the metal from the metal silicide.

(15) The nonaqueous rechargeable battery whose metal silicide given in a term

(14) is a lithium silicide.

(16) The nonaqueous rechargeable battery whose lithium content of a lithium silicide given in a term (15) is 100 - 420 atom % to silicon.

(17) Term (1) Nonaqueous rechargeable battery whose compound which contains the silicon atom of a publication in - (9) is a silicon compound to which it has adhered with the lithium and the ceramic which does not react.

(18) a ceramic given in a term (17) -- aluminum 2O3, and SiO2, TiO2 and Si3 -- the nonaqueous rechargeable battery which are at least one sort of ceramics chosen from N4 and SiC.

(19) Term (1) Nonaqueous rechargeable battery by which the compound which contains the silicon atom of a publication in - (9) is covered at least with the metal.

(20) The manufacture approach of a negative-electrode ingredient that the approaches which a term (19) is made to cover with the metal of a publication are a nonelectrolytic plating method, vacuum deposition, the sputtering method, and a chemical-vapor-deposition method.

(21) Term (1) Nonaqueous rechargeable battery by which the compound which contains the silicon atom of a publication in - (9) is beforehand covered with thermoplastics.

(22) The nonaqueous rechargeable battery whose thermoplastics given in a term (21) is polyvinylidene fluoride and polytetrafluoroethylene.

(23) Term (1) Nonaqueous rechargeable battery using the negative electrode which made carbon live together 5 to 1900% by the weight ratio to the compound which contains the silicon atom of a publication in - (9).

(24) The nonaqueous rechargeable battery whose carbon given in a term (23) is a scale-like natural graphite.

(25) Term (1) Nonaqueous rechargeable battery whose x is within the limits of 0 to 4.2 as equivalent ratio of the lithium in which the charge-and-discharge range of the compound which contains the silicon atom of a publication in - (9) carries out insertion emission at silicon when expressed with $LixSi$.

[0011] the positive electrode (or negative electrode) used by this invention -- a positive electrode -- on a charge collector, a mixture (or a negative electrode

mixture) can be painted and fabricated, and can be made. a positive electrode -- an others and electric conduction agent, a binder, a dispersant, a filler, an ion electric conduction agent, a pressure enhancement agent, and various additives can be included in a mixture (or a negative electrode mixture). [positive active material / (or negative-electrode ingredient)] Although these electrodes may be discoid and tabular, it is desirable to have the shape of a supple sheet.

[0012] The configuration and ingredient of this invention are explained in full detail below. The compound containing the silicon atom which can carry out insertion emission of the lithium used with the negative-electrode ingredient of this invention means a silicon simple substance, a silicon alloy, and a silicide. A single crystal, polycrystal, and amorphous all can be used as a silicon simple substance. The purity of a single crystal has 85 desirable % of the weight or more, and its 95 % of the weight or more is especially desirable. Furthermore, especially 99 % of the weight or more is desirable. Polycrystal and when [60% or more 90% or less of] amorphous, 99% or less of the purity as a silicon atom is desirable, is more desirable, and the most desirable. [95 more% or less of] Average grain size has desirable 0.01-20 micrometers. Especially, 0.02-15 micrometers is desirable. Furthermore, 0.05-10 micrometers is desirable.

[0013] Since a silicon alloy controls the pulverization by expansion contraction of the silicon produced when insertion emission of the lithium is carried out or

improves the conductive lowness of silicon, it is thought that it is effective. As an alloy, an alloy with alkaline earth metal, transition metals, or semimetal is desirable. Especially, a dissolution nature alloy and an eutectic nature alloy are desirable. A dissolution nature alloy says the alloy which forms the solid solution. For example, the alloy of germanium is a dissolution nature alloy. Although eutectic of the eutectic nature alloy is carried out to silicon at any rate, the solid-state cooled and obtained says the alloy which is the mixture of silicon and a metal. Be, Ag, aluminum, Au, Cd, Ga, In, Sb, Sn, and Zn form an eutectic nature alloy. In these, the alloy of germanium, Be, Ag, aluminum, Au, Cd, Ga, In, Sb, Sn, and Zn is still more desirable. Moreover, two or more sorts of these alloys are also desirable. The alloy which contains germanium, Ag, aluminum, Cd, In, Sb, Sn, and Zn especially is desirable. The mixed ratio of these alloys has 5 - 70 desirable % of the weight to silicon. Especially, 10 - 60 % of the weight is desirable. In this case, although electrical conductivity improves, it is desirable the cell engine performance and that specific conductance becomes 10 or more times of the specific conductance of the silicon in front of an alloy or a silicon compound in respect of discharge capacity, a high rate property, and a cycle life especially. The average grain size of an alloy has desirable 0.01-40 micrometers. Especially, 0.03-5 micrometers is desirable.

[0014] A silicide says the compound of silicon and a metal. As a silicide, CaSi,

CaSi₂, Mg₂Si, BaSi₂ and SrSi₂, Cu₅Si, It MnSi(s). FeSi, and FeSi₂, CoSi₂ and nickel₂ -- Si and NiSi₂ -- MnSi₂, MoSi₂, CrSi₂, TiSi₂, Ti₅Si₃, Cr₃Si, It ErSi(s). NbSi₂, NdSi₂, CeSi₂, SmSi₂, DySi₂, ZrSi₂, WSi₂, and W₅ -- Si₃, TaSi₂, Ta₅Si₃, and TmSi₂, TbSi₂, YbSi₂, YSi₂ and YSi₂ -- ErSi₂, GdSi₂, PtSi, V₃Si, VSi₂ and HfSi₂, PdSi, PrSi₂, HoSi₂ and EuSi₂, LaSi, RuSi, ReSi, RhSi, etc. are used.

[0015] As this silicon compound, the silicon which removed the metal from the metal silicide can be used. As a configuration of this silicon, a thing porous by the particle 1 micrometer or less and the thing which the minute particle condensed and formed the porous aggregated particle can be raised. It is thought as a reason a cycle life will be improved if this silicon is used that pulverization is hard to be carried out. As for the metal of this metal silicide, it is desirable that they are alkali metal and alkaline earth metal. Especially, it is desirable that they are Li, calcium, and Mg. Especially, Li is desirable. 100-420-mol% of the lithium content of this lithium silicide is desirable to silicon. Especially, 200-420 are desirable. As for the approach of removing alkali metal and alkaline earth metal from the silicide of alkali metal or alkaline earth metal, it is desirable to make it process with the solvent in which you react to with alkali metal and alkaline earth metal, and a resultant makes it dissolve. As a solvent, water and alcohols are desirable. The alcohols deaerated and dehydrated especially are desirable. As alcohols, methyl alcohol, ethyl alcohol, 1-propyl

alcohol, 2-propyl alcohol, 1-butyl alcohol, sec-butylalcohol, t-butyl alcohol, 1-pentyl alcohol, 2-pentyl alcohol, and 3-pentyl alcohol are desirable. Especially, 1-propyl alcohol, 2-propyl alcohol, 1-butyl alcohol, sec-butylalcohol, and t-butyl alcohol are desirable. Removal of calcium or Mg has desirable water. It is still more desirable when a buffer for pH which is maintained near neutrality is used.

[0016] It is thought that the ceramic made to adhere to a silicon compound is effective in control of the pulverization of silicon. As a ceramic, a lithium and the compound which does not react in principle are desirable. Especially, aluminum 2O₃, SiO₂, TiO₂ and SiC, and Si₃N₄ are desirable. As an approach to which silicon and a ceramic are made to adhere, although mixing, heating, vacuum evaporationo, and CVD are used, concomitant use of mixing and heating is desirable especially. After carrying out distributed mixing of aluminum 2O₃, SiO₂ sol, and the silicon especially, it can heat, the lump which dissolved can be ground and silicon, aluminum 2O₃, and the affix of SiO₂ can be obtained. In this case, aluminum 2O₃ and the affix of SiO₂ mean the condition that the front face of aluminum 2O₃ or SiO₂ grade is covered with silicon powder, it is shut up in the interior of the lump of aluminum 2O₃ or SiO₂ grade, or they are covered for the front face of silicon. Mechanical agitation, a supersonic wave, and kneading can attain mixed distribution. Although it is desirable to perform heating in 300 degrees C - 1300 degrees C in inert gas, 500 degrees C - 1200 degrees C are

especially desirable. As for inert gas, an argon, nitrogen, and hydrogen are raised. These mixed gas is also used. The approach by which the grinding method was learned with the ball mill, the vibration mill, the planet ball mill, the sufficient jet mill, etc. is used. It is desirable that this grinding is also performed in inert gas. Although the mixing ratio of the ceramics to silicon has 2 - 50% of the weight of the desirable range, 3 - 40% is especially desirable. The average grain size for which it asked from electron microscope observation of silicon has desirable 0.01-40 micrometers. Especially, 0.03-5 micrometers is desirable.

[0017] As metallic coating of the silicon compound of this invention, it can attain by vacuum deposition, such as electroplating, the permutation galvanizing method, a nonelectrolytic plating method, resistance heating vacuum deposition, electron beam evaporation, and cluster ion vacuum deposition, the sputtering method, and the chemical-vapor-deposition method (CVD method). Especially, vacuum deposition, such as a nonelectrolytic plating method, resistance heating vacuum deposition, electron beam evaporation, and cluster ion vacuum deposition, the sputtering method, and a CVD method are desirable. Furthermore, especially a nonelectrolytic plating method is desirable. A nonelectrolytic plating method is a volume on "nonelectrolytic plating foundation and application" electroplating study group. It is indicated by ***** (1994). The reducing agent has phosphinate, phosphonate, a boron hydride

ghost, aldehydes, a saccharide, amines, and a desirable metal salt. Phosphinic acid hydrogen sodium, phosphonic acid hydrogen sodium, a sodium borohydride, dimethylamine borane, formaldehyde, sucrose, a dextrin, a hydroxylamine, a hydrazine, an ascorbic acid, and a titanium chloride are desirable. It is desirable to include the pH regulator and complexing agent other than a reducing agent in plating liquid. The compound indicated above "a nonelectrolytic plating foundation and application" also about these is used. Although especially pH of plating liquid is not limited, 4-13 are desirable. For the temperature of liquid, although 10 degrees C - 100 degrees C are desirable, 20 degrees C - 95 degrees C are this better ** especially. The activation bath which consists of a SnCl_2 hydrochloric-acid water solution besides a plating bath, and the nucleation bath which consists of a PdCl_2 hydrochloric-acid water solution are used, or a filtration process, a rinsing process, a grinding process, and a desiccation process are used further. [0018] moreover -- as the gestalt of the silicon compound covered -- both the shape of fine particles massive tabular, etc. -- although -- it is used. Although the metal covered is good anything if it is a conductive high metal, nickel, Cu, Ag, Co, Fe, Cr, W, Ti, Au, Pt, Pd, Sn, and Zn are desirable especially. nickel, Cu, Ag, Co, Fe, Cr, Au, Pt, Pd, Sn, and Zn are desirable especially, and nickel, Cu, Ag, Pd, Sn, and especially Zn are still more desirable. Although especially the amount of

metals covered does not have limitation, it is desirable to cover so that specific conductance may become 10 or more times of the specific conductance of the silicon compound which is a base.

[0019] It is desirable to cover with thermoplastics the silicon compound used by this invention. As for thermoplastics, a fluorine-containing high molecular compound, an imide system giant molecule, a vinyl system giant molecule, an acrylate system giant molecule, an ester system giant molecule, a polyacrylonitrile, etc. are used. Especially thermoplastics has desirable resin which is hard to swell in the electrolytic solution. As an example, polyacrylic acid, polyacrylic acid Na, a polyvinyl phenol, Polyvinyl methyl ether, polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, Water-soluble polymers, such as polyacrylamide, PORIHIDOROKISHI (meta) acrylate, and a styrene-maleic-acid copolymer, Polyvinyl chloride, poly tetrapod FURURORO ethylene, polyvinylidene fluoride, A tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer, a vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer, Polyethylene, polypropylene, an ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM), Sulfonation EPDM, polyvinyl-acetal resin, a methylmetaacrylate, The acrylic ester (meta) copolymer containing acrylic ester (meta), such as 2-ethylhexyl acrylate, The polyvinyl ester copolymer containing vinyl ester, such as an acrylic ester-acrylonitrile copolymer and vinyl acetate, (Meta) A styrene-butadiene

copolymer, an acrylonitrile-butadiene copolymer, Polybutadiene, neoprene rubber, a fluororubber, polyethylene oxide, An emulsion (latex) or suspension, such as polyester polyurethane resin, polyether polyurethane resin, polycarbonate polyurethane resin, polyester resin, phenol resin, and an epoxy resin, can be mentioned. The latex of a polyacrylic ester system, a carboxymethyl cellulose, polytetrafluoroethylene, and polyvinylidene fluoride are mentioned especially. these compounds are independent -- or it can mix and use. Especially, a fluorine-containing high molecular compound is desirable. Polytetrafluoroethylene and polyvinylidene fluoride are desirable especially. As an approach of covering beforehand, thermoplastics is dissolved in a solvent, and a silicon compound is mixed and kneaded in the solution. The approach of drying the solution and grinding the obtained solid is desirable. As amount of the thermoplastics used to a silicon compound, 2 - 30 % of the weight is desirable. Especially, 3 - 20 % of the weight is desirable. Although 5 - 100% of coverage is desirable, 5 - 90% is desirable especially. The average size of the covered particle has 0.01 micrometers - desirable 40 micrometers. Especially, 0.03-5 micrometers is desirable.

[0020] It is desirable to mix and use a silicon compound and a carbonaceous compound in this invention. The ingredient for which a carbonaceous ingredient is used with an electric conduction agent or a negative-electrode ingredient is

used. As a carbonaceous ingredient, a difficulty graphitized-carbon ingredient and a graphite system carbon material can be mentioned. Specifically JP,62-122066,A, JP,2-66856,A, The spacing indicated by each official report, such as 3-245473, a consistency, the carbon material of the magnitude of microcrystal, The mixture of a natural graphite and an artificial graphite given in JP,5-290844,A, JP,63-24555,A, 63-13282, 63-58763, They are a vapor growth carbon material given in JP,6-212617,A, and the ingredient by which heating baking was carried out at the temperature exceeding 2400 degrees C in difficulty graphitized carbon given in JP,5-182664,A. And an ingredient with the peak of the X diffraction equivalent to two or more 002nd page, JP,5-307957,A, 5-307958, 7-85862, the meso face carbon material compounded by the 8-315820 official report by pitch baking of a publication, To the graphite and pan which have the enveloping layer of a publication in JP,6-84516,A Carbon materials, such as the poly acene ingredient containing the baking object of various kinds of granules, a microsphere, a plate-like object, microfilament, the carbon material of the configuration of a whisker, phenol resin, acrylonitrile resin, and furfuryl alcohol resin and a hydrogen atom, etc. can be mentioned. Furthermore, as an example as an electric conduction agent, carbon materials, such as carbon black, such as graphite, such as artificial graphites, such as elevated-temperature baking objects, such as natural graphites, such as flaky

graphite, a scale-like graphite, and an earthy graphite, petroleum coke, coal corks, celluloses, a saccharide, and a mesophase pitch, and a vapor growth graphite, acetylene black, furnace black, KETCHIEN black, channel black, lamp black, and thermal black, an asphalt pitch, a coal tar, activated carbon, a meso fuze pitch, and the poly acene, are desirable. These may be used independently and may be used as mixture.

[0021] Especially, the baking object of a carbon material given in JP,5-182664,A, various kinds of granules, a microsphere, a plate-like object, fiber, the carbon material of the configuration of a whisker and a mesophase pitch, phenol resin, and acrylonitrile resin and the poly acene ingredient which contains a hydrogen atom further are desirable. inside -- a scale-like natural graphite -- a mixture -- it is desirable in order to strengthen the film. 5 - 1900 % of the weight of a mixing ratio is desirable to a silicon compound. Especially, 20 - 500 % of the weight is desirable. Furthermore, 30 - 400 % of the weight is desirable.

[0022] Carbonaceous other metals can be used as an electric conduction agent. nickel, Cu, Ag, and Fe are desirable.

[0023] When the ratio of the lithium which can carry out insertion emission, and a silicon atom is expressed with $LixSi$ as charge-and-discharge range of a silicon compound negative-electrode ingredient, $x=0-4.2$ are desirable. As a result of considering cycle-life amelioration of silicon wholeheartedly, when stopped in

the range of $x=0$ - 3.7 , the cycle life found out improving greatly. In $x= 3.7$, it was about $0.05V$ to being [as opposed to / at charge potential / a lithium metal counter electrode] $0.0V$ in $x= 4.2$ including an overvoltage. at this time, the configuration of a discharge curve changes and a flat discharge curve is obtained to the $0.5V$ (metal for a lithium) neighborhood by the $0.0V$ charge clinch -- receiving -- more than $0.05V$ -- especially -- more than $0.08V$ ($x= 3.6$) -- about 0.4 -- the gently-sloping curve which has an average electrical potential difference in V is obtained. That is, having found out the phenomenon which the direction which raised the charge beginning-and-the-end electrical potential difference found out the specific phenomenon in which discharge potential fell, and the reversibility of a charge-and-discharge reaction also went up is shown.

[0024] Although the approach with the effectiveness of improving a cycle life had been described separately, maintaining the high capacity of a silicon compound, the still more desirable mode found out acquiring the still higher amelioration effectiveness with the combination of the above-mentioned approach.

[0025] In this invention, it is combinable with the compound which can carry out insertion emission of the lithiums, such as the other carbonaceous ingredient of the silicon compound of this invention, an oxide ingredient, a nitride ingredient, a sulfide ingredient, a lithium metal, and a lithium alloy, as a negative-electrode ingredient.

[0026] The positive-electrode ingredient used by this invention is a lithium content transition-metals oxide. It is the oxide which mainly contains at least one sort of transition-metals elements preferably chosen from Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, nickel, Mo, and W, and a lithium, and the mole ratio of a lithium and transition metals is the compound of 0.3 thru/or 2.2. It is the oxide which mainly contains more preferably at least one sort of transition-metals elements chosen from V, Cr, Mn, Fe, Co, and nickel, and a lithium, and the mole ratio of a lithium and transition metals is the compound of 0.3 thru/or 2.2. In addition, aluminum, Ga, In, germanium, Sn, Pb, Sb, Bi, Si, P, B, etc. may be contained in less than 30 mole percents to the transition metals which mainly exist. In the above-mentioned positive active material, they are a general formula Li_xMO_2 (M is at least one sort of Co, nickel, Fe, and Mn, and $x=0-1.2$), or $\text{Li}_y\text{N}_2\text{O}_4$ (N contains Mn at least.). It is desirable to use at least one sort of an ingredient which has the Spinel structure expressed with $y=0-2$.

[0027] furthermore, positive active material -- $\text{Li}_y\text{M}_a\text{D}_1-a\text{O}_2$ (M -- Co and nickel --) At least one sort of Fe and Mn D Co, nickel, Fe, Mn, aluminum, Zn, Cu, Mo, Ag, W, Ga, In, Sn, Pb, Sb, Sr, At least one sort other than M in B and P $y=0-1.2$, the ingredient containing $a=0.5-1$, or $\text{Li}_z(\text{NbE}_1-b)_2\text{O}_4$ (N -- Mn E -- Co and nickel --) At least one sort of Fe, Mn, aluminum, Zn, Cu, Mo, Ag, W, Ga, In, Sn, Pb, Sb, Sr, B, and P, $b=1-0.2$ Especially the thing for which at least one sort of

an ingredient which has the Spinel structure expressed with $z=0-2$ is used is desirable.

[0028] Specifically $LixCoO_2$, $LixNiO_2$, $LixMnO_2$, $LixCo_aNi_{1-a}O_2$, and $LixCobV_{1-b}O_z$, $LixCobFe_{1-b}O_2$, $LixMn_2O_4$, and $LixMn_cCo_{2-c}O_4$, $LixMn_cNi_{2-c}O_4$, $LixMn_cV_{2-c}O_4$, and $LixMn_cFe_{2-c}O_4$ (it is $x=0.02-1.2$, $a=0.1$ to 0.9, $b=0.8$ to 0.98, $c=1.6-1.96$, and $z=2.01-2.3$ here) are raised. As most desirable lithium content transition-metals oxide, $LixCoO_2$, $LixNiO_2$, $LixMnO_2$, $LixCo_aNi_{1-a}O_2$, $LixMn_2O_4$, and $LixCobV_{1-b}O_z$ ($x=0.02-1.2$, $a=0.1$ to 0.9, $b=0.9$ to 0.98, $z=2.01-2.3$) are raised. In addition, the value of x is a value before charge-and-discharge initiation, and is fluctuated by charge and discharge.

[0029] Although the positive active material used by this invention is compoundable with the approach and solution reaction which mix a lithium compound and a transition-metals compound and are calcinated, especially its calcinating method is desirable. The detail for baking is indicated by the paragraph 35 of JP,6-60,867,A, JP,7-14,579,A, etc., and these approaches can be used for it. The positive active material obtained by baking may be used after water, aqueous acids, an alkaline water solution, and an organic solvent wash. Furthermore, you may be the approach of compounding by making it react to transition-metals oxide with a lithium metal, a lithium alloy, butyl lithium, and transition-metals oxide as an approach of inserting a lithium ion chemically.

[0030] Although especially the average grain size of the positive active material used by this invention is not limited, 0.1-50 micrometers is desirable. It is desirable that the volume of a 0.5-30-micrometer particle is 95% or more. It is still more desirable that the volume which a particle group with a particle size of 3 micrometers or less occupies is 18% or less of a whole product, and the volume which 15-micrometer or more particle group 25 micrometers or less occupies is 18% or less of a whole product. Although not limited especially as a specific surface area, 0.01-50m²/g is especially desirable at a BET adsorption method, and 0.2m² / g-1m² / g is desirable. Moreover, as pH of the supernatant when melting 5g of positive active material to 100ml of distilled water, 12 or less [7 or more] are desirable.

[0031] When obtaining the positive active material of this invention by baking, it is 700-1200 degrees C that it is 500-1500 degrees C as a burning temperature desirable still more preferably, and it is 750-1000 degrees C especially preferably. As firing time, 4 - 30 hours is 6 - 20 hours desirable still more preferably, and it is 6 - 15 hours especially preferably.

[0032] If the electric conduction agent used for the mixture of this invention is an electronic conduction nature ingredient which does not cause a chemical change in the constituted cell, it is good anything. As an example, natural graphites, such as flaky graphite, a scale-like graphite, and an earthy graphite, petroleum

coke, Elevated-temperature baking objects, such as coal corks, celluloses, a saccharide, and a mesophase pitch, Graphite, such as artificial graphites, such as a vapor growth graphite, acetylene black, Furnace black, KETCHIEN black, channel black, lamp black, Carbon black, such as thermal black, an asphalt pitch, a coal tar, Conductive metallic oxide, such as conductive whiskers, such as metal powders, such as conductive fiber, such as carbon materials, such as activated carbon, a meso fuze pitch, and the poly acene, and a metal fiber, copper, nickel, aluminum, and silver, a zinc oxide, and potassium titanate, and titanium oxide, etc. can be mentioned. It is desirable when an aspect ratio uses five or more plate-like things in a graphite. In these, graphite and carbon black are desirable, the magnitude of a particle has 0.01 micrometers or more and desirable 20 micrometers or less, and its particle (0.02 micrometers or more and 10 micrometers or less) is more desirable. These may be used independently and may use two or more sorts together. It is desirable when using together, and a 1-15-micrometer graphite particle is used together with carbon black, such as acetylene black. As for the addition to the binder layer of an electric conduction agent, it is desirable that it is 1 - 50 % of the weight to a negative-electrode ingredient or a positive-electrode ingredient, and it is especially desirable that it is 2 - 30 % of the weight. In carbon black or graphite, it is desirable that it is especially 3 - 20 % of the weight.

[0033] this invention -- an electrode -- a binder is used in order to hold a mixture.

As an example of a binder, the polymer which has polysaccharide, thermoplastics, and rubber elasticity is mentioned. As a desirable binder, starch, a carboxymethyl cellulose, A cellulose, diacetyl cellulose, methyl cellulose, hydroxyethyl cellulose, Hydroxypropylcellulose, alginic-acid Na, polyacrylic acid, Polyacrylic acid Na, a polyvinyl phenol, polyvinyl methyl ether, Polyvinyl alcohol, a polyvinyl pyrrolidone, polyacrylamide, Water-soluble polymers, such as PORIHIDOROKISHI (meta) acrylate and a styrene-maleic-acid copolymer, Polyvinyl chloride, poly tetrapod FURURORO ethylene, polyvinylidene fluoride, A tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer, a vinylidene fluoride-tetrafluoroethylene-hexafluoropropylene copolymer, Polyethylene, polypropylene, an ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM), Sulfonation EPDM, polyvinyl-acetal resin, a methylmetaacrylate, The acrylic ester (meta) copolymer containing acrylic ester (meta), such as 2-ethylhexyl acrylate, The polyvinyl ester copolymer containing vinyl ester, such as an acrylic ester-acrylonitrile copolymer and vinyl acetate, (Meta) A styrene-butadiene copolymer, an acrylonitrile-butadiene copolymer, Polybutadiene, neoprene rubber, a fluororubber, polyethylene oxide, An emulsion (latex) or suspension, such as polyester polyurethane resin, polyether polyurethane resin, polycarbonate polyurethane resin, polyester resin, phenol resin, and an epoxy

resin, can be mentioned. The latex of a polyacrylic ester system, a carboxymethyl cellulose, polytetrafluoroethylene, and polyvinylidene fluoride are mentioned especially. It is desirable to use what distributed minute powder in water, as for these binders, it is more desirable to use that whose average size of the particle in dispersion liquid is 0.01-5 micrometers, and it is desirable especially to use what is 0.05-1 micrometer. these binders are independent -- or it can mix and use. if there are few additions of a binder -- an electrode -- the holding power and cohesive force of a mixture are weak. If many [too], the electrode volume will increase and electrode unit volume or the capacity per unit weight will decrease. The addition of a binder has 1 - 30 desirable % of the weight at such a reason, and 2 - 10 % of the weight is especially desirable.

[0034] In the constituted cell, a bulking agent can be used anything, if it is the fibrous ingredient which does not cause a chemical change. Usually, fiber, such as olefin system polymers, such as polypropylene and polyethylene, glass, and carbon, is used. Although especially the addition of a filler is not limited, 0 - 30 % of the weight is desirable. The object known as an inorganic and organic solid electrolyte can be used for an ion electric conduction agent, and it is indicated by the term of the electrolytic solution for details. A pressure enhancement agent is a compound which raises the internal pressure of a cell, and carbonates, such as a lithium carbonate, are the examples of representation.

[0035] The positive electrodes of the charge collector which can be used by this invention are aluminum, stainless steel, nickel, titanium, or these alloys, and negative electrodes are copper, stainless steel, nickel, titanium, or these alloys.

The gestalt of a charge collector is a foil, an expanded metal, a punching metal, or a wire gauze. Especially, to a positive electrode, copper foil is [aluminium foil and a negative electrode] desirable.

[0036] As thickness of a foil, 7 micrometers - 100 micrometers are 7 micrometers - 50 micrometers desirable still more preferably, and it is 7 micrometers - 20 micrometers especially preferably. As thickness of an expanded metal, a punching metal, and a wire gauze, 7 micrometers - 200 micrometers are 7 micrometers - 150 micrometers desirable still more preferably, and it is 7 micrometers - 100 micrometers especially preferably. As purity of a charge collector, 98% or more is 99% or more desirable still more preferably, and is 99.3% or more especially preferably. An acid, alkali, an organic solvent, etc. may wash the front face of a charge collector.

[0037] The thing of a charge collector in which the metal layer was formed on both sides of a sheet plastic is still more desirable in order to make thickness thin. The thing of plastics excellent in ductility and thermal resistance is desirable, for example, it is polyethylene terephthalate. Only with a metal, since there is almost no elasticity, it is weak to external force. If a metal layer is formed on plastics, it

will become strong against an impact. More specifically, a charge collector may be a compound charge collector which covered base materials, such as a synthetic-resin film and paper, with the matter of electronic conduction nature. As a synthetic-resin film used as a base material, a fluororesin, polyethylene terephthalate, a polycarbonate, a polyvinyl chloride, polystyrene, polyethylene, polypropylene, polyimide, a polyamide, a cellulose dielectric, and polysulfone can be mentioned. As matter of the electronic conduction nature which covers a base material, metallic elements and these alloys, such as carbonaceous ingredients, such as a graphite and carbon black, aluminum, copper, nickel, chromium, iron, molybdenum, gold, and silver, can be mentioned. Especially the matter of desirable electronic conduction nature is a metal, and is aluminum, copper, nickel, and stainless steel. A compound charge collector may be a gestalt which makes the sheet and metal sheet of a base material rival, and may form a metal layer by vacuum evaporationo etc.

[0038] Next, the configuration of the forward negative electrode in this invention is explained. the forward negative electrode -- both sides of a charge collector -- an electrode -- it is desirable that it is the gestalt which applied the mixture. In this case, even if the number of layers per one side is one layer, it may consist of more than two-layer. When the number of the layers per one side is two or more, a positive-active-material (or negative-electrode ingredient) content layer may be

more than two-layer. A more desirable configuration is the case where it consists of a layer containing positive active material (or negative-electrode ingredient), and a layer which does not contain positive active material (or negative-electrode ingredient). There are an interlayer between the protective layer for protecting the layer containing positive active material (or negative-electrode ingredient) and the divided positive-active-material (or negative-electrode ingredient) content layer, an under coat between a positive-active-material (or negative-electrode ingredient) content layer and a charge collector, etc. in the layer which does not contain positive active material (or negative-electrode ingredient), and these are named generically in this invention and it is called an auxiliary layer.

[0039] As for the protective layer in the above-mentioned auxiliary layer, it is desirable that it is at least in one side of the forward negative electrode. When inserting a lithium in a negative-electrode ingredient within a cell, especially the thing for which a protective layer is prepared in a negative electrode is desirable. Moreover, when using it also in a positive electrode in the condition that there are many burst sizes of the lithium in positive active material, and potential is comparatively high, it is desirable to prepare a protective layer. This protective layer consists of at least one layer, and may consist of congener or a **** layer of a different kind. Moreover, you may be the gestalt which has a protective layer

only in the single-sided side of the binder layer arranged to both sides of a charge collector. These protective layers are constituted from a particle, an insoluble binder, an insoluble dispersant, etc. by water and nonaqueous electrolyte. As an insoluble particle, various conductive particles or organic and inorganic particles which do not have conductivity substantially can be used for water and nonaqueous electrolyte. As a conductive particle, carbon particles, such as a metal, a metallic oxide, a metal fiber, a carbon fiber, carbon black, and a graphite, can be mentioned. A desirable alkali metal, especially a desirable object with low reactivity with a lithium are good, and metal powder and a carbon particle are good. As electrical resistivity in 20 degrees C of the element which these particles form, it is 5×10^9 . Below ω_m is desirable.

[0040] As this metal powder, the metal which cannot make a lithium and an alloy easily is desirable, and copper, nickel, iron, chromium, molybdenum, titanium, a tungsten, and a tantalum are specifically desirable. A needle, a column, tabular, and massive any are sufficient as the configuration of such metal powder, 0.02 micrometers or more 20 micrometers or less have a desirable overall diameter, and it is more desirable. [of 0.1 micrometers or more 10 micrometers or less] Its object with which the front face has not oxidized too much is desirable, and when having oxidized, as for such metal powder, heat-treating by reducing atmosphere is desirable. The carbon material of arable land used as an

electrical conducting material used together when an electrode active material is not conductivity substantially as this carbon particle can be used. concrete -- an electrode -- the electric conduction agent used in case a mixture is made is used. 100 ppm or less of solubility to the water of these particles are 10 ppm or less more preferably. Moreover, the rate of the particle contained in a protective layer has 2.5 % of the weight or more and 96 desirable % of the weight or less, 5 % of the weight or more and its 95 % of the weight or less are more desirable, and 10 % of the weight or more and especially its 93 % of the weight or less are desirable.

[0041] Next, as an organic and inorganic particle which does not have conductivity substantially, the impalpable powder of Teflon, SiC, aluminum nitride, an alumina, a zirconia, a magnesia, a mullite, forsterite, and a steatite can be mentioned. As for these particles, it is desirable to use together with a conductive particle and to use in that case by 0.01 or more times of a conductive particle and 50 or less times.

[0042] Next, when a positive electrode or a negative electrode has multilayer structure, as for the interlayer in an auxiliary layer, being arranged in the middle is desirable. the active material content layer of an electrode consists of two-layer at least -- having -- the class of each active material -- you may differ -- moreover, the average grain size of an active material -- differing -- **** --

moreover, an electrode -- a mixture -- inner active material content may differ. When it divides into a layer far from the layer near a charge collector, as for the above-mentioned active material content layer, using properly according to the purpose is desirable. As for the layer near especially a charge collector, it is desirable to allot what has active material particle diameter smaller than a far layer, and what has a large specific surface area. Or it is desirable to allot a layer with many contents of an active material and the layer which the comparatively quick active material of electrode reaction with a lithium contains to a charge collector closely.

[0043] The interlayer stationed between the active material content layers more than two-layer [above-mentioned] adjusts the amount of maintenance of the electrolytic solution, functions as shock absorbing material of expansion contraction of the electrode by charge and discharge, or has a function for raising the safety at the time of the pressure break of overcharge or a cell.

[0044] If the interlayer is used for the above-mentioned protective layer, he is constituted from a particle, a binder and an insoluble dispersant, or an insoluble electric conduction agent etc. by the same water and nonaqueous electrolyte. Use of the high carbon metallurgy group powder of especially electronic conductivity is desirable. In addition, it is desirable to also make polymeric materials with the liquid retaining function of the electrolytic solution contain.

Specifically, they are polyethylene oxide, polypropylene oxide and those copolymers, polyvinylidene fluoride, a polysiloxane, poly FOSUFAZEN, and its copolymer.

[0045] Furthermore, the under coat in an auxiliary layer is a layer installed between the charge collector of a positive electrode or a negative electrode, and each electrode binder layer, and what is directly painted especially on a charge collector is desirable. It has the purposes, such as maintaining at stability the electric resistance of the charge collector and electrode binder layer which improve the adhesion of an electrode binder layer and a charge collector, and although the same presentation as the above-mentioned protective layer is sufficient as this under coat, it is the thin film of the high molecular compound preferably used for the thin film independent layer of carboxymethyl celluloses, the layer which mixed the electric conduction agent and the binder to it, or the interlayer. It is desirable for these thin films not to have conductivity, for required conductivity to be given when pressing is carried out after applying the upper binder layer according to a thing thin in that case, or to apply to the thinness of extent no trouble is [extent] in electronic conduction.

[0046] A forward (negative) electrode sheet can be created by applying, drying and compressing the mixture of a forward (negative) pole on a charge collector. Positive active material (or negative-electrode ingredient) and an electric

conduction agent are mixed, a binder (the suspension of resin fine particles or emulsion-like thing) and a dispersion medium are added, kneading mixing is carried out, successively, it can distribute by stirring mixers, such as a mixer, a homogenizer, a dissolver, a planetary mixer, a paint shaker, and a sand mill, and the disperser, and preparation of a mixture can be performed. Water is desirable although water or an organic solvent is used as a dispersion medium. In addition, additives, such as a bulking agent, an ion electric conduction agent, and a pressure enhancement agent, may be added suitably. As for pH of dispersion liquid, in a negative electrode, 7-12 are desirable at 5-10, and a positive electrode.

[0047] Although spreading can be performed by various approaches, the reverse roll method, the direct rolling method, the blade method, the knife method, the extrusion method, a slide agglutination test, the curtain method, the gravure method, the bar method, a dip method, and the squeeze method can be mentioned, for example. The approach using an extrusion die and especially the approach using a slide coating machine are desirable. As for spreading, it is desirable to carry out the rate for 0.1-100m/. under the present circumstances, a mixture -- according to the liquid nature of a paste, and drying, the surface state of a good spreading layer can be acquired by selecting the above-mentioned method of application. It is desirable from viewpoints, such as manufacture of a

uniform electrode, and a manufacturing cost, to apply two or more of those layers to coincidence, when electrode layers are two or more layers. The thickness, die length, and width of the spreading layer are decided with the magnitude of a cell. The thickness of a typical spreading layer is 10-1000 micrometers in the condition of having been compressed after desiccation. The electrode sheet after spreading is dried and dehydrated by hot blast, a vacuum, infrared radiation, far infrared rays, an electron ray, and the operation of the damp style. these approaches are independent -- or it can combine and use. The range of drying temperature of 80-350 degrees C is desirable, and its range which is 100-260 degrees C is especially desirable. The moisture content after desiccation has desirable 2000 ppm or less, and its 500 ppm or less are more desirable. Although compression of an electrode sheet can use the press approach generally adopted, a die-press method and its calender pressing method are especially desirable. Especially press ** is 10kg/cm² - 3 t/cm², although not limited. It is desirable. The pressing speed of the calender pressing method has the amount of desirable 0.1-50m/. Press temperature has desirable room temperature -200 degree C.

[0048] The separator which can be used by this invention has large ion transmittance, and it has a predetermined mechanical strength, and that what is necessary is just an insulating thin film, as the quality of the material, an olefin

system polymer, a fluorine system polymer, a cellulose system polymer, polyimide, nylon, a glass fiber, and an alumina fiber are used, and a nonwoven fabric, textile fabrics, and a microporous film are used as a gestalt. Especially, as the quality of the material, the mixture of polypropylene, polyethylene, polypropylene, the mixture of polyethylene and polypropylene, and Teflon and the mixture of polyethylene and Teflon are desirable, and what is a microporous film as a gestalt is desirable. Especially, the microporous film whose aperture is 0.01-1 micrometer and whose thickness is 5-50 micrometers is desirable. Even if these microporous films are independent film, they may be complex films which consist of more than two-layer [from which properties, such as a configuration, a consistency, etc. of a fine hole, and the quality of the material, differ]. For example, the complex film which made the polyethylene film and the polypropylene film rival can be mentioned.

[0049] Generally the electrolytic solution consists of a supporting electrolyte and a solvent. As for the supporting electrolyte in a lithium secondary battery, lithium salt is mainly used. The fluorosulfonic acid expressed with LiClO₄, LiBF₄, LiPF₆, LiCF₃CO₂, LiAsF₆ and LiSbF₆, LiB₁₀Cl₁₀, and LiOSO₂C_nF_{2n+1} as lithium salt which can be used by this invention, for example (n is six or less positive integer), the imide salt (m --) expressed with LiN (SO₂C_nF_{2n+1}) (SO₂C_mF_{2m+1}) the methide salt (p --) as which n is expressed in six or less positive integer and LiC

(SO_2CpF_2p+1) $(SO_2 CqF_2q+1)$ (SO_2CrF_2r+1) , respectively q and r , respectively Six or less positive integer, a low-grade aliphatic-carboxylic-acid lithium, Li salts, such as LiAlCl₄, LiCl, LiBr, LiI, a chloro borane lithium, and 4 phenyl lithium borate, can be raised, and these kinds or two sorts or more can be mixed and used. What dissolved LiBF₄ and/ or LiPF₆ especially is desirable. Although especially the concentration of a supporting electrolyte is not limited, its 0.2-3 mols per 1l. of electrolytic solutions are desirable.

[0050] As a solvent which can be used by this invention, propylene carbonate, ethylene carbonate, Butylene carbonate, chloroethylene carbonate, carbonic acid trifluoro methyl ethylene, Carbonic acid difluoro methyl ethylene, carbonic acid mono-fluoro methyl ethylene, 6 methyl-fluoride acetate, 3 methyl-fluoride acetate, dimethyl carbonate, Diethyl carbonate, methylethyl carbonate, gamma-butyrolactone, Methyl formate, methyl acetate, 1, 2-dimethoxyethane, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, dimethyl sulfoxide, 1, 3-dioxolane, The 2 and 2-screw (trifluoromethyl) -1, 3-dioxolane, a formamide, Dimethylformamide, dioxolane, dioxane, an acetonitrile, Nitromethane, ethyl mono-glyme, trialkyl phosphate, boric-acid triester, Trimethoxy methane, a dioxolane derivative, a sulfolane, 3-methyl-2-oxazolidinone, 3-alkyl sydnone (an alkyl group is propyl, isopropyl, butyl, etc.), Aprotic organic solvents, such as propylene carbonate derivative, tetrahydrofuran derivative, ethyl ether, 1, and

3-propane ape ton, can be mentioned, and these kinds or two sorts or more are mixed and used. In these, the solvent of a carbonate system is desirable and it is desirable especially to mix and use annular carbonate and un-annular carbonate. As annular carbonate, ethylene carbonate and propylene carbonate are desirable. moreover -- as un-annular carbonate -- diethyl carbonate, dimethyl carbonate, and methylethyl carbonate -- ** -- it is desirable. The electrolytic solution which contains LiCF3SO3, LiClO4 and LiBF4, and/or LiPF6 in the electrolytic solution which mixed suitably ethylene carbonate, propylene carbonate, 1, 2-dimethoxyethane, dimethyl carbonate, or diethyl carbonate as the electrolytic solution which can be used by this invention is desirable. especially -- one [at least] mixed solvent of propylene carbonate, at least one side of ethylene carbonate and dimethyl carbonate, or diethyl carbonate -- LiCF3 -- a kind of salt chosen from SO3, LiClO4, or LiBF4 and the electrolytic solution containing LiPF6 are desirable at least. Especially the amount that adds these electrolytic solutions in a cell is not limited, but can be used according to the amount of a positive-electrode ingredient or a negative-electrode ingredient, or the size of a cell.

[0051] Moreover, the following solid electrolytes can also be used together besides the electrolytic solution. It is divided into an inorganic solid electrolyte and an organic solid electrolyte as a solid electrolyte. The nitride of Li, the

halogenide, the oxygen acid salt, etc. are well known by the inorganic solid electrolyte. inside -- Li₃ -- N, LiI, Li₅NI₂, Li₃ N-LiI-LiOH, Li₄SiO₄, Li₄SiO₄-LiI-LiOH, xLi₃PO₄-(1-x) Li₄SiO₄, Li₂SiS₃, a phosphorus sulfide compound, etc. are effective.

[0052] The macromolecule matrix material which made the polymer which contains the polymer, the polypropylene oxide derivative, or this derivative containing a polyethylene oxide derivative or this derivative in an organic solid electrolyte, the polymer containing an ionic dissociation radical, the polymer containing an ionic dissociation radical, the mixture of the above-mentioned aprotic electrolytic solution and a phosphoric ester polymer, and the aprotic polar solvent contain is effective. Furthermore, there is also the approach of adding a polyacrylonitrile to the electrolytic solution. Moreover, how to use inorganic and an organic solid electrolyte together is also learned.

[0053] Moreover, other compounds may be added to an electrolyte in order to improve discharge and a charge-and-discharge property. For example, a pyridine, pyrrolidine, a pyrrole, a triphenylamine, a phenyl carbazole, A triethyl FOSU fight, triethanolamine, cyclic ether, Ethylenediamine, n-glyme, hexalin acid TORIAMIDO, a nitrobenzene derivative, Sulfur, a quinonimine dye, N-permutation oxazolidinone, and N and N'-permutation imidolidinone, Ethylene glycol dialkyl ether, quaternary ammonium salt, a polyethylene glycol, A pyrrole,

2-methoxyethanol, AlCl₃, the monomer of a conductive polymer electrode active material, The triethylenephosphoramide, trialkylphosphine, a morpholine, The crown ether like an aryl compound with a carbonyl group and 12-crown -4, hexamethylphosphoric triamide and 4-alkyl morpholine, the bicyclic third class amine, oil, the fourth class phosphonium salt, the third class sulfonium salt, etc. can be mentioned. Especially a desirable thing is independent or the case where it combined and uses, about a triphenylamine and a phenyl carbazole.

[0054] Moreover, in order to make the electrolytic solution into incombustibility, a halogen-containing solvent, for example, a carbon tetrachloride, and a 3 fluoridation ethylene chloride can be included in the electrolytic solution. Moreover, in order to give fitness to elevated-temperature preservation, carbon dioxide gas can be included in the electrolytic solution.

[0055] As for the electrolytic solution, it is desirable not to contain a part for moisture and a free acid as much as possible. For this reason, as for the raw material of the electrolytic solution, what carried out sufficient dehydration and purification is desirable. Moreover, the inside of the dry air not more than minus 30 degree C or inert gas has [adjustment of the electrolytic solution] a desirable dew-point. 0.1-500 ppm of amounts for the moisture in the electrolytic solution and a free acid are 0.2-100 ppm more preferably.

[0056] Although the electrolytic solution may pour in the whole quantity at once,

it is desirable to pour in in 2 steps or more. When pouring in in 2 steps or more, the presentation (after pouring in the solution which dissolved lithium salt in the non-aqueous solvent or the non-aqueous solvent, the solution which dissolved lithium salt in a non-aqueous solvent or a non-aqueous solvent with viscosity higher than said solvent is poured in) which is different also by the same presentation is sufficient as each liquid. Moreover, a cell can may be decompressed for compaction of the impregnation time amount of the electrolytic solution etc., or you may perform applying a centrifugal force and a supersonic wave to a cell can.

[0057] The cell cans and cell lids which can be used by this invention are the iron steel plate which performed nickel plating as the quality of the material, a stainless steel plate (SUS304, SUS304 L, SUS304 N, SUS316, SUS316 L, SUS430, SUS444 grade), the stainless steel plate (same as the above) which performed nickel plating, aluminum or its alloy, nickel, titanium, and copper, and are perfect circle form tubed, ellipse form tubed, square tubed, and rectangle tubed as a configuration. Especially when a sheathing can serves as a negative-electrode terminal, a stainless steel plate and the iron steel plate which performed nickel plating are desirable, and when a sheathing can serves as a positive-electrode terminal, a stainless steel plate, aluminum, or its alloy is desirable. Any, such as a carbon button, coin, a sheet, a cylinder, and an angle,

are sufficient as the configuration of a cell can. A relief valve can be used for an obturation plate as a cure of an internal pressure rise of a cell can. In addition, the approach of putting in slitting can also be used for members, such as a cell can and a gasket. In addition, it may be equipped with the various insurance components (a fuse, bimetal, a PTC component, etc. as [For example,] an overcurrent-protection component) known from the former.

[0058] Metals (for example, iron, nickel, titanium, chromium, molybdenum, copper, aluminum, etc.) with electrical conductivity and those alloys can be used for the lead plate used by this invention. A well-known approach (electric welding of an example, a direct current, or an alternating current, laser welding, ultrasonic welding) can be used for the welding process of a cell lid, a cell can, an electrode sheet, and a lead plate. The compound and mixture which are known from the former, such as asphalt, can be used for the sealing compound for obturation.

[0059] As the quality of the material, they are an olefin system polymer, a fluorine system polymer, a cellulose system polymer, polyimide, and a polyamide, from organic solvent-proof nature and low-water-flow part permeability, the gasket which can be used by this invention has a desirable olefin system polymer, and especially its polymer of a propylene subject is desirable. Furthermore, it is desirable that it is the block copolymerization

polymer of a propylene and ethylene.

[0060] As for the cell assembled as mentioned above, it is desirable to perform aging processing. There are pretreatment, activation, after treatment, etc. in aging processing, and the cell which was excellent in a high charge-and-discharge capacity and cycle nature by this can be manufactured.

Pretreatment is processing for equalizing distribution of the lithium in an electrode, for example, combination of the arbitration of the temperature control for making dissolution control of a lithium and distribution of a lithium into homogeneity, rocking and/or rotation processing, and charge and discharge is performed. Activation is processing for making a lithium insert to the negative electrode of a cell proper, and it is desirable to insert 50 - 120% of the amount of lithium insertion at the time of real use charge of a cell. After treatment is processing for fully carrying out activation, has this [the preservation processing for making a cell reaction into homogeneity, and / for a judgment / charge-and-discharge processing], and can be combined with arbitration.

[0061] The desirable aging conditions before activation of this invention (pretreatment conditions) are as follows. 30 degrees C or more 70 degrees C or less of temperature are desirable, it is more desirable, and is still more desirable.

[of 40 degrees C or more 60 degrees C or less] [of 30 degrees C or more 60 degrees C or less] Moreover, as for open circuit voltage, less than [more than

2.5V3.8V] is desirable, less than [more than 2.5V3.5V] is more desirable, and less than [more than 2.8V3.3V] is still more desirable. An aging period will have 20 or less desirable days the 1st day or more, and will be desirable the 1st day or more. [of especially 15 or less days] As for the charge electrical potential difference of activation, more than 4.0V is desirable, less than [more than 4.05V4.3V] is more desirable, and less than [more than 4.1V4.2V] is still more desirable. As aging conditions after activation, less than [more than 3.9V4.3V] has desirable open circuit voltage, especially less than [more than 4.0V4.2V] is desirable, 30 degrees C or more 70 degrees C or less of temperature are desirable, and it is desirable. [of 40 degrees C or more especially 60 degrees C or less] An aging period will have 20 or less desirable days the 0.2nd day or more, and will be desirable the 0.5th day or more. [of especially five or less days]

[0062] The cell of this invention is covered with a sheathing material if needed. As a sheathing material, there are heat-shrinkable tubing, adhesive tape, a metal film, paper, cloth, a coating, a plastics case, etc. Moreover, the part of sheathing discolored with heat in part at least is prepared, and you may make it the heat history in use known.

[0063] The cell of this invention constructs two or more to a serial and/or juxtaposition if needed, and is contained by the cell pack. A safety circuit (circuit

with the function which intercepts a current if it acts as the monitor of the electrical potential difference of each cell and/or the whole group cell, temperature, the current, etc. and is required) besides insurance components, such as a forward temperature coefficient resistor, a thermal fuse, a fuse, and/or a current cutoff component, may be prepared in a cell pack. Moreover, the positive electrode of each cell and a negative-electrode terminal, the whole group cell and the temperature detection terminal of each cell, the current detection terminal of the whole group cell, etc. can also be prepared in a cell pack as an external terminal in addition to the positive electrode of the whole group cell, and a negative-electrode terminal. Moreover, electrical-potential-difference conversion circuits (DC-DC converter etc.) may be built in a cell pack. Moreover, you may fix by welding a lead plate, and connection of each cell may be fixed so that it can detach and attach easily with a socket etc. Furthermore, display functions, such as cell remaining capacity, existence of charge, and a use count, may be prepared in a cell pack.

[0064] The cell of this invention is used for various devices. It is desirable to be especially used for a video movie, a pocket mold videocassette recorder with a built-in monitor, a movie camera with a built-in monitor, a digital camera, a compact camera, a single-lens reflex camera, a disposable camera, a notebook sized personal computer, a note type word processor, an electronic notebook, a

cellular phone, a cordless telephone, a mustached camber, a power tool, an electric mixer, an automobile, etc.

[0065]

[Example] Although an example is raised to below and this invention is explained in more detail, unless the main point of invention is exceeded, this invention is not limited to an example.

[0066] As an example 1 negative-electrode ingredient, as a polycrystal silicon simple substance (compound 1) and an alloy compound of the following compounded metallurgically A Si-Ag alloy (compound 2 weight ratio 40-60), Si-aluminum (compound 3 weight ratio 40-60), Si-Ag-Cd (compound 4 weight ratio 40-50-10), Si-Zn (compound 5 weight 40-60), Si-Au (compound 6 weight ratio 20-80), Si-Ag-In (compound 7 weight ratio 40-50-10), Si-germanium (compound 8 weight ratio 40-60), Si-Ag-Sn (compound 9 weight ratio 40-50-10),

The silicon which ground the silicon to which elution of the Li was carried out using isopropyl alcohol in argon gas, and was obtained from Si-Ag-Sb (compound 10 weight ratio 40-50-10) and Li₄ Si compounded metallurgically (compound 11), Si-SiO₂ (compound 12 weight ratio 90-10) which made fine particles the solid which mixed colloidal silica with polycrystal silicon, and was heated and obtained at 1000 degrees C in the vibration mill in argon gas, Si-aluminum 2O₃ (compound 13 weight ratio 90-10) obtained by the same

approach, The compound galvanized on the polycrystal silicon front face by the nonelectrolytic plating method, Si (weight ratio of compound 14 Si-Ag 40-60) which carried out Ag plating, and the silicon (weight ratio of compound 15 Si-nickel 20-80) which similarly carried out nickel plating were prepared. Each average grain size of the above-mentioned negative-electrode ingredient (compounds 1-15) used the particle of the range of 0.05-4 micrometers. The fine particles mixed and obtained so that silicon and a scale-like natural graphite might be set to 40-60 by the weight ratio in these 200g, The thing which made 100g of 2% water solutions of a carboxymethyl cellulose (CMC) distribute Pori **-ized vinylidene 10g as a binder is used. 600g of these dispersion liquid was mixed with the above-mentioned fine particles, and coating liquid was churning and adjusted dispersedly, adding water slowly until the viscosity of the paste of completion turned into extent suitable for spreading.

[0067] Similarly, as a comparison compound, first, 67.4g and B-2 O3 were mixed for SnO, three 102.8g sorts were mixed for 17.4g and Sn2P2O7, it fully set after grinding and to an alumina crucible with the automatic mortar, and baking was performed at 1000 degrees C under the argon gas ambient atmosphere for 10 hours. It quenches at the rate for after [baking] 100 degrees C /, and 10 minutes, and is the vitrified negative-electrode ingredient SnB 0.5P0.5O3 of yellow transparency. It obtained. The fine particles mixed and obtained so that this

comparison compound 1 and a scale-like natural graphite might be set to 40-60 by the weight ratio like the above 200g, (Let this be the comparison compound

1.) The thing which made 100g of 2% water solutions of a carboxymethyl cellulose (CMC) distribute Pori **-ized vinylidene 10g as a binder is used. 600g of these dispersion liquid was mixed with the above-mentioned fine particles, and coating liquid was churning and adjusted dispersedly, adding water slowly until the viscosity of the paste of completion turned into extent suitable for spreading.

[0068] positive active material LiCoO₂ -- 200g and acetylene black 10g -- a homogenizer -- mixing -- continuing -- as a binder -- Pori **-ized vinylidene 5g -- mixing -- N-methyl-2-pyrrolidone 500ml -- adding -- kneading mixing -- carrying out -- a positive electrode -- a mixture -- the paste was created.

[0069] the positive electrode created above -- a mixture -- compression molding of the paste was carried out with the roller press machine after spreading and 150-degree-C desiccation to both sides of an aluminium foil charge collector with a thickness of 30 micrometers by the blade coating machine, it judged in predetermined magnitude, and the band-like positive-electrode sheet was created. Furthermore, dehydration desiccation was enough carried out at the far-infrared heater all over the dry box (dew-point; dry air -50 degrees C or less), and the positive-electrode sheet was created. the same -- a negative electrode --

a mixture -- the paste was applied to the 20-micrometer copper foil charge collector, and the negative-electrode sheet was created by the same approach as the above-mentioned positive-electrode sheet creation. At this time, the coverage of a positive electrode and a negative electrode was changed according to Table 1, and pairing of a positive electrode and a negative electrode was determined in each combination. It was made for any electrode group to become [the volume ratio of the electrode group in which the die length of each electrode occupies the space inside a cell can according to the diameter of 18mm, and the bore of the cylindrical shape cell of the 65mm of the maximum quantities] the same. Moreover, by the weight ratio, on the basis of the negative electrode, the amount of the positive active material used and the amount of the negative-electrode active material (a compound 1 - 15 ***** compounds 1) used were changed, as shown in Table 1.

[0070] Next, the electrolytic solution was created as follows. By argon atmosphere, 65.3g diethyl carbonate was put into the polypropylene container of 200 cc thin opening, and 22.2g ethylene carbonate was dissolved small quantity every, taking care that solution temperature does not exceed 30 degrees C to this. Next, 0.4g LiBF₄ and 12.1g LiPF₆ It dissolved in the above-mentioned polypropylene container small quantity every in order, respectively, taking care that solution temperature does not exceed 30 degrees C. The obtained

electrolytic solution was a transparent and colorless liquid by specific gravity 1.135. The amount of [18 ppm (product made from the Kyoto electron it measures with trade name MKC-210 mold Carl Phi Shah water measurement equipment) and] free acid of moisture was 24 ppm (the bromthymol blue is used as an indicator, a neutralization titration is carried out using a decinormal NaOH water solution, and it measures).

[0071] The cylinder cell was created as follows. How to make a cell according to drawing 1 is explained. The laminating of the separator was carried out to the positive-electrode sheet created above, the separator made from a microporous polyethylene film, and the negative-electrode sheet pan at order, and this was wound around the curled form. It contained with the iron closed-end cylindrical cell can (1) which performed nickel plating which serves this wound electrode group (2) as a negative-electrode terminal, and the up electric insulating plate (3) was inserted further. what carried out the laminating of a positive-electrode terminal (6), an insulating ring, a PTC component (63), a current cutoff object (62), and the pressure induction valve element (61) after pouring in the above-mentioned electrolytic solution into this cell can -- a gasket (5) -- minding -- the cylindrical cell was created in total.

[0072] The above-mentioned cylindrical shape cell was set to the charge-and-discharge machine, the charge electrical potential difference was

determined according to the cell voltage when charging to quantity of electricity from which the positive-electrode potential in the electrode group with which each cell was filled up is set to 4.2V with the potential for a lithium, and charge was started by 1.5A. In this case, it charged by constant current to this predetermined electrical potential difference, and charge controlled the charging current to keep an electrical potential difference constant until 2.5 hours had passed since charge initiation. Discharge was carried out according to constant current to 3.0V with the 0.2C current. The with a discharge capacity [50th] maintenance factor to the discharge capacity at the time of the 1st discharge was calculated by having repeated this charge and discharge 50 times. The

result was shown in Table 1.

[0073]

(Table 1)

Cell Negative-electrode active material A positive electrode/negative electrode

Initial capacity Discharge capacity Note number Number A weight ratio

Maintenance factor 1 Compound 1 6.0 1800mAh(s) 75% This invention 2

Compound 2 6.0 1700mAh(s) 78% This invention 3 Compound 3 6.0

1900mAh(s) 79% This invention 4 Compound 4 6.0 1800mAh(s) 80% This

invention 5 Compound 5 6.0 1700mAh(s) 77% This invention 6 Compound 1 20

2300mAh(s) 80% This invention 7 Compound 2 20 2250mAh(s) 82% this

invention 8 Compound 3 20 2300mAh(s) 81% This invention 9 Compound 1 40 1820mAh(s)77% This invention 10 Compound 2 40 1750mAh 78% This invention 11 Compound 3 40 1850mAh(s) 77% This invention 12 Compound 1 60 1650mAh 72% This invention 13 Compound 2 60 1680mAh(s) 71% This invention 14 Compound 3 60 1690mAh(s) 70% This invention 15 Compound 1 0.8 1200mAh54% Example 16 of a comparison Compound 2 0.8 1000mAh(s) 52% Example 17 of a comparison Compound 30.8 1000mAh(s) 50% Example 18 of a comparison Comparison compound 1 0.8 980mAh(s) 60% Example 19 of a comparison 6.0 same as the above 1200mAh 90% Example of comparison 20 same as the above 201000mAh(s) 80% Example 21 of a comparison Same as the above 40 880mAh 58% Example 22 of a comparison Compound 6 15 2100mAh 82% This invention 23 Compound 7 152200mAh(s) 81% This invention 24 Compound 8 15 2300mAh(s) 83% This invention 25 Compound 9 15 2000mAh(s) 82% This invention 26 Compound 10 15 2100mAh(s) 83% This invention 27 Compound 11 15 2200mAh(s) 79% This invention 28 Compound 12 15 2000mAh 80% This invention 29 Compound 13 15 1980mAh 84% This invention 30 Compound 14 15 2000mAh 81% This invention 31 Compound 1515 2100mAh 80% This invention [0074] It turns out that good cycle nature is obtained, having [restrict, when the negative-electrode ingredient of this invention is used, balance of the amount of a positive electrode and the negative

electrode used is carried out within the limits of this invention and charge and discharge are performed so that clearly from Table 1, and] sufficient cell capacity.

[0075] the compounds 1, 2, 3, 4, 11, 12, 14, and 15 of example 2 example 1 -- the ratio of positive-active-material weight and negative-electrode active material weight, and a positive electrode -- a mixture and a negative electrode -- the thickness ratio of a mixture came to have shown in Table 2 -- as -- a negative electrode -- a mixture -- an inner active material, the amount of the phosphorus flaky graphite used, or a positive electrode -- a mixture -- the inner active material and the amount of acetylene black were changed. Others produced the cylinder cell like the example 1. A result is shown in Table 2.

[0076]

(Table 2)

cell	Negative-electrode ****	Positive-electrode ****	Negative-electrode ****
thickness ratio	Weight ratio	Discharge capacity	Note number nature number of
Nature	content	Nature content	Forward/negative one forward / negative
Maintenance factor	1 Compound 1	90% 20%	1.5 3.8 79% this invention 2
Compound 2	90% 20%	1.5 3.8 80%	this invention 3 Compound 3 90% 20% 1.6
3.8 80%	this invention 4 Compound 1	90% 60%	2.3 7.0 83% this invention 5
compound 2	90% 60%	2.4 7.0 83%	This invention 6 compound 3 90% 60% 2.3

7.0 82% This invention 7 A compound 1 90% 80% 3.8 8.5 81% This invention 8 A compound 2 90% 80% 3.5 8.5 80% This invention 9 A compound 3 90% 80% 3.6 8.5 83% This invention 10 A compound 1 90% 0.8% 0.5 1.2 67% This invention 11 A compound 2 90% 0.8% 0.4 1.368% This invention 12 A compound 1 90% 93% 5.1 8.4 70% This invention 13 A compound 2 90% 93% 5.1 8.4 70% This invention 14 A compound 1 60% 60% 0.8 0.9 51% Example of comparison 15 compound 1 60% 85% 0.8 0.8 50% Example 16 of a comparison Compound 1 55% 85% 1.2 0.9 60% Example 17 of a comparison Compound 1 75% 75% 3.5 5.8 81% this invention 18 Compound 1 65% 75% 4.5 5.5 73% this invention 19 Compound 1 75% 91% 5.5 6.6 70% this invention 20 Compound 4 80% 60% 1.3 5.5 82% this invention 21 Compound 11 80% 60% 1.3 5.5 81% this invention 22 compound 12 80% 60% 1.35.5 82% This invention 23 Compound 14 80% 60% 1.3 5.5 80% This invention 24 Compound 15 80% 60% 1.3 5.5 82% This invention [0077] A good result will be obtained, if the mode of this invention is followed as shown in Table 2. A result with it is obtained. [desirable when especially the thickness of a positive-electrode binder layer is larger than the thickness of the binder layer of a negative electrode] furthermore, a positive electrode -- a mixture -- inner active material content and a negative electrode -- a mixture -- when inner active material content is in the range shown by claims 6 and 7 of this invention, it turns out that a more desirable result is

obtained.

[0078] The thickness of the mixture applied to the charge collector (18-micrometer thickness) of a negative electrode in the compounds 1-5 and the comparison compound 1 which were used in the example 3 example 1 was changed as shown in Table 3, the cell was produced like the example 1, charge and discharge were performed up to 50 cycle, and the maintenance factor of capacity was computed. A result is shown in Table 3. in addition, the above -- let thickness of a mixture be the sum total thickness of both sides of a charge collector.

[0079]

(Table 3)
cell Negative-electrode active material a mixture -- /copper foil Initial capacity
Discharge capacity Note number A number A thickness ratio A maintenance
factor 1 A compound 1 0.4 1750mAh(s) 77% This invention 2 A compound 2 0.4
1720mAh(s) 74% This invention 3 A compound 9 0.4 1710mAh(s) 75% This
invention 4 A compound 12.0 1920mAh(s) 85% This invention 5 Compound 2
2.0 1950mAh(s) 86% This invention 6 compound 9 2.0 1950mAh 83% This
invention 7 Compound 1 10 2100mAh 84% This invention 8 compound 2 10
2200mAh 84% This invention 9 Compound 910 2000mAh 83% this invention 10
Compound 1 25 2500mAh(s) 75% This invention 11 Compound 2 25

2300mAh 73% This invention 12 Compound 925 2300mAh 72% This invention 13 Compound 1 0.11000mAh 71% This invention 14 Compound 2 0.1 1150mAh 70% This invention 15 Compound 9 0.1 1100mAh 70% This invention [0080] As shown in Table 3, when following the contents of claims 8 and 9 of this invention to the thickness of a charge collector and the compound containing the silicon atom of this invention is used as an active material, it turns out that the cycle engine performance has a dependency specifically and capacity brings a desirable result high compared with a comparison compound.

[0081]

[Effect of the Invention] By this invention, the nonaqueous rechargeable battery whose cycle life is high capacity and improved can be obtained.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The sectional view of the cylinder cell used for the example is shown.

[Description of Notations]

1 Cell Can Which Serves as Negative Electrode

2 Rolled Electrode Group

3 Up Electric Insulating Plate

4 Positive-Electrode Lead

5 Gasket

6 Cell Lid Which Serves as Positive-Electrode Terminal

61 Pressure Induction Valve Element

62 Current Cutoff Component (Switch)

63 PTC Component

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-12092

(P2000-12092A)

(43)公開日 平成12年1月14日 (2000.1.14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	△-△-ト* (参考)
H 01 M 10/40		H 01 M 10/40	Z 5 H 0 0 3
4/02		4/02	D 5 H 0 1 4
4/04		4/04	A 5 H 0 2 9
4/58		4/58	

審査請求 未請求 請求項の数9 OL (全16頁)

(21)出願番号 特願平10-179009

(22)出願日 平成10年6月25日 (1998.6.25)

(71)出願人 000005201

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 藤本 央

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真
フィルム株式会社内

(74)代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水二次電池

(57)【要約】

【課題】 リチウム二次電池の容量を高め、かつサイクル寿命を高める。

【解決手段】 正極活物質、負極材料、非水電解質からなる非水二次電池に於いて、該正極活物質は、リチウムを含有する遷移金属酸化物であり、該負極材料として、ケイ素原子を含む化合物を用い、かつ正極活物質重量を負極活物質重量よりも多く用いた非水二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 正極活物質を含む電極シートと、負極活物質を含む電極シート、及び非水電解質からなる非水二次電池に於いて、該正極活物質がリチウム含有遷移金属酸化物であり、該負極材料活物質がリチウムの挿入放出可能なケイ素原子を含む化合物であり、かつ上記非水二次電池中に含まれる正極活物質の全重量が該負極活物質の全重量よりも多いことを特徴とする非水二次電池。

【請求項2】 上記非水二次電池中に含まれる正極活物質の全重量が該負極材料の全重量の2倍以上50倍以下であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項3】 上記非水二次電池中に含まれる正極活物質の全重量が該負極活物質の全重量の4倍以上30倍以下であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項4】 上記電極シートが、金属箔を集電体としてその両面に上記正極活物質或いは負極活物質を含む合剤を塗設してなる電極シートであって、該電極シートの正極の合剤部分の膜厚みが負極の合剤部分の厚みよりも厚いことを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項5】 上記正極シートの合剤部分の厚みが負極シートの合剤部分の厚みの1.2倍以上5倍以下であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項6】 上記正極合剤中の正極活物質の含有率が60重量%以上99重量%以下で、負極合剤中の負極活物質の含有率が1重量%以上90重量%以下であることを特徴とする請求項2に記載の非水二次電池。

【請求項7】 上記正極合剤中の正極活物質の含有率が70重量%以上98重量%以下で、負極合剤中の負極活物質の含有率が8重量%以上80重量%以下であることを特徴とする請求項2に記載の非水二次電池。

【請求項8】 上記負極シート中の負極集電体の厚みに対する負極合剤の厚みが0.2倍以上20倍以下であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【請求項9】 上記負極シート中の負極集電体の厚みに対する負極合剤の厚みが0.5倍以上10倍以下であることを特徴とする請求項1に記載の非水二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、非水二次電池、特に高容量でサイクル寿命の長いリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 リチウム金属を含まない負極材料とリチウムを含有する正極活物質を用いるリチウム二次電池では、まず、正極活物質に含まれるリチウムを負極材料に挿入して負極材料の活性を上げる。これが充電反応であり、その逆の負極材料からリチウムイオンを正極活物質へ挿入させる反応が放電反応である。このタイプのリチ

ウム電池負極材料として、カーボンが用いられている。カーボン(C₆L1)の理論容量は372mAh/gであり、さらなる高容量負極材料が望まれている。リチウムと金属間化合物を形成するケイ素の理論容量は4000mAh/gをこえ、カーボンのそれより大きいことはよく知られている。例えば、特開平5-74463では、単結晶のケイ素を開示しており、特開平7-29602では、非晶質ケイ素を開示している。また、ケイ素を含んだ合金では、Li-Al合金にケイ素を含む例が、特開昭63-66369(ケイ素が19重量%)、同63-174275(ケイ素が0.05~1.0重量%)、同63-285865(ケイ素が1~5重量%)に開示されている。ただし、これらの合金特許出願はいずれもリチウムを主体としているため、正極活物質にはリチウムを含有しない化合物が用いられていた。また、特開平4-109562では、ケイ素が0.05~1.0重量%の合金が開示されている。特開昭62-226563では、リチウムと合金可能な金属と黒鉛粉末を混合する方法が開示されている。しかし、いずれもサイクル寿命が劣り、実用されるには至っていない。ケイ素のサイクル寿命が劣る理由として、その電子伝導性が低いこと、リチウム挿入により体積が膨張し、粒子が微粉化されることが推測されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、リチウム二次電池のエネルギー量を高め、かつサイクル寿命を高めることにある。

【0004】

【課題を解決しようとする手段】 本発明の課題は、正極活物質を含む電極シートと、負極材料を含む電極シート、及び非水電解質からなる非水二次電池に於いて、該正極活物質がリチウム含有遷移金属酸化物であり、該負極活物質がリチウムの挿入放出可能なケイ素原子を含む化合物であり、かつ上記非水二次電池中に含まれる正極活物質の全重量が該負極活物質の全重量よりも多いことを特徴とする非水二次電池により解決できた。

【0005】 上記ケイ素を含む化合物はカーボンなどに比べ、一原子当たりのリチウム吸蔵量が多いために負極の活物質の使用量と正極活物質の使用量のバランスによってサイクル寿命が大きく異なることがわかった。正極と負極の使用量は同重量程度のバランスで組み込まれるのが一般的であったが、本発明においては好ましくは正極活物質の使用重量が負極のそれの2倍以上とかなり特異な使用方法によって効果が現れることがわかった。

【0006】 また負極シート中の合剤の膜厚は正極シート中の膜厚よりも薄いことが好ましく、更には負極シート中の合剤の膜厚は正極シート中の膜厚の1.2倍以上5倍以下が好ましいことがわかった。これは負極活物質に使用しているケイ素原子を含む化合物と正極活物質のリチウムイオンの挿入放出速度に關係しているものと思

われるが、上記厚みの組み合わせでバランスをとることで特異的にサイクル寿命が良化するのは特筆に値する。

【0007】更に、該ケイ素原子を含む化合物を負極活物質に使用した場合には、負極合剤の重量に対して90%以下で使用することが好ましい。即ち、該合剤中のケイ素原子を含む化合物以外にカーボンや微粉末金属等の導電剤を含有させることが好ましい。但し該カーボンや微粉末金属は電極の活性物質として機能しても良い。より好ましくはケイ素原子を含む化合物は負極合剤重量に対して8重量%以上80重量%以下である。従来のSn系負極などのカーボン以外の負極活物質の場合にも導電剤は必要であったがそれよりも比較的多い導電剤の使用でサイクル性が良くなると言う予想外の結果であった。

【0008】また上記ケイ素原子を含む化合物の合剤を負極集電体に塗設する際、集電体の厚みに対して特定の範囲に設定することがサイクル性を特異的に良化できることがわかった。該ケイ素原子を含む化合物の一部にはリチウムを挿入していった場合に体積の膨脹が非常に大きいものがあることが判明した。これによって負極合剤の厚みが極端に薄いと、面方向にひび割れが入って集電体がむき出しへなったり、合剤がはがれ落ちたりしてサイクル性が悪化することがわかった。逆に、負極合剤の集電体に対する厚みが大きすぎると、該膨脹によって電極シートそのものが歪んだり最悪の場合は集電体が切れたりすることがわかった。従って好ましくは集電体の厚みに対して負極合剤の厚みは0.2倍以上20倍以下である。

【0009】上記の多くの特徴は特にシート状の電極によって巻き群を形成してなるシリンダー電池を作製し、評価して始めて明らかになったことであり予想外のことであった。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に本発明の態様について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(1) 正極活物質を含む電極シートと、負極活物質を含む電極シート、及び非水電解質からなる非水二次電池に於いて、該正極活物質がリチウム含有遷移金属酸化物であり、該負極材料活物質がリチウムの挿入放出可能なケイ素原子を含む化合物であり、かつ上記非水二次電池中に含まれる正極活物質の全重量が該負極活物質の全重量よりも多いことを特徴とする非水二次電池。

(2) 上記非水二次電池中に含まれる正極活物質の全重量が該負極材料の全重量の2倍以上50倍以下であることを特徴とする項1に記載の非水二次電池。

(3) 上記非水二次電池中に含まれる正極活物質の全重量が該負極活物質の全重量の4倍以上30倍以下であることを特徴とする項1に記載の非水二次電池。

(4) 上記電極シートが、金属箔を集電体としてその両面に上記正極活物質或いは負極活物質を含む合剤を塗設してなる電極シートであって、該電極シートの正極の合

剤部分の膜厚みが負極の合剤部分の厚みよりも厚いことを特徴とする項1～3のいずれかに記載の非水二次電池。

(5) 上記正極シートの合剤部分の厚みが負極シートの合剤部分の厚みの1.2倍以上5倍以下であることを特徴とする項4に記載の非水二次電池。

(6) 上記正極合剤中の正極活物質の含有率が60重量%以上99重量%以下で、負極合剤中の負極活物質の含有率が1重量%以上90重量%以下であることを特徴とする項1～5のいずれかに記載の非水二次電池。

(7) 上記正極合剤中の正極活物質の含有率が70重量%以上98重量%以下で、負極合剤中の負極活物質の含有率が8重量%以上80重量%以下であることを特徴とする項6に記載の非水二次電池。

(8) 上記負極シート中の負極集電体の厚みに対する負極合剤の厚みが0.2倍以上20倍以下であることを特徴とする項1～7のいずれかに記載の非水二次電池。

(9) 上記負極シート中の負極集電体の厚みに対する負極合剤の厚みが0.5倍以上10倍以下であることを特徴とする項8に記載の非水二次電池。

(10) 項(1)～(9)に記載のケイ素原子を含む化合物の平均粒子サイズが0.01～100μmである非水二次電池。

(11) 項(10)に記載のケイ素原子を含む化合物が、ケイ素とケイ素以外の金属を含む合金である非水二次電池。

(12) 該合金のケイ素以外の金属がアルカリ土類金属、遷移金属、半金属から選ばれた少なくとも1種である項(11)に記載の非水二次電池。

(13) 項(11)または(12)に記載の金属の少なくとも1種がGe、Be、Ag、Al、Au、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Znである非水二次電池。

(14) 項(1)～(9)に記載のケイ素原子を含む化合物が金属ケイ化物から金属を除去したケイ素である非水二次電池。

(15) 項(14)に記載の金属ケイ化物がリチウムケイ化物である非水二次電池。

(16) 項(15)に記載のリチウムケイ化物のリチウム含量が、ケイ素に対して、100～420原子%である非水二次電池。

(17) 項(1)～(9)に記載のケイ素原子を含む化合物がリチウムと反応しないセラミックと付着しているケイ素化合物である非水二次電池。

(18) 項(17)に記載のセラミックがAl₂O₃、SiO₂、TiO₂、Si₃N₄、SiCから選ばれる少なくとも1種のセラミックである非水二次電池。

(19) 項(1)～(9)に記載のケイ素原子を含む化合物が、少なくとも金属で被覆されている非水二次電池。

(20) 項(19)に記載の金属で被覆させる方法が無電解めっき法、蒸着法、スパッタリング法、化学気相成長法

である負極材料の製造方法。

(21) 項(1)～(9)に記載のケイ素原子を含む化合物が、あらかじめ熱可塑性樹脂で被覆されている非水二次電池。

(22) 項(21)に記載の熱可塑性樹脂がポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンである非水二次電池。

(23) 項(1)～(9)に記載のケイ素原子を含む化合物に対して、炭素を重量比で5～1900%共存させた負極を用いる非水二次電池。

(24) 項(23)に記載の炭素が鱗片状天然黒鉛である非水二次電池。

(25) 項(1)～(9)に記載のケイ素原子を含む化合物の充放電範囲が、ケイ素に挿入放出するリチウムの当量比として、 $L_{1_x}S_1$ で表すとxが0から4.2の範囲内である非水二次電池。

【0011】本発明で用いられる正極(あるいは負極)は、正極合剤(あるいは負極合剤)を集電体上に塗設、成形して作ることができる。正極合剤(あるいは負極合剤)には、正極活性物質(あるいは負極材料)の他、導電剤、接着剤、分散剤、フィラー、イオン導電剤、圧力増強剤や各種添加剤を含むことができる。これらの電極は、円盤状、板状であってもよいが、柔軟性のあるシート状であることが好ましい。

【0012】以下に本発明の構成および材料について詳述する。本発明の負極材料で用いられるリチウムの挿入放出できるケイ素原子を含む化合物は、ケイ素単体、ケイ素合金、ケイ化物を意味する。ケイ素単体としては、単結晶、多結晶、非晶質のいずれも使用することができる。単結晶の純度は85重量%以上が好ましく、特に、95重量%以上が好ましい。さらに、99重量%以上が特に好ましい。多結晶及び非結晶の場合はケイ素原子としての純度は99%以下が好ましく、更に95%以下がより好ましく、90%以下60%以上が最も好ましい。平均粒子サイズは0.01～20μmが好ましい。特に、0.02～15μmが好ましい。さらに、0.05～10μmが好ましい。

【0013】ケイ素合金は、リチウムを挿入放出した際に生じるケイ素の膨張収縮による微粉化を抑制したり、ケイ素の伝導性の低さを改良するので有効であると考えられる。合金としては、アルカリ土類金属、遷移金属あるいは半金属との合金が好ましい。特に、固溶性合金や共融性合金が好ましい。固溶性合金は固溶体を形成する合金をいう。例えばGeの合金が固溶性合金である。共融性合金とは、ケイ素とどんな割合でも共融するが、冷却して得られる固体はケイ素と金属の混含体である合金を言う。Be、Ag、Al、Au、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Znが共融性合金を形成する。これらの中では、Ge、Be、Ag、Al、Au、Cd、Ga、In、Sb、Sn、Znの合金が更に好ましい。またこれ

らの2種以上の合金も好ましい。とくに、Ge、Ag、Al、Cd、In、Sb、Sn、Znを含む合金が好ましい。これらの合金の混合比率は、ケイ素に対して5～70重量%が好ましい。とくに、10～60重量%が好ましい。この場合、電気伝導性が向上するが電池性能、とくに、放電容量、ハイレート特性、サイクル寿命の点で、比伝導度が合金中のケイ素またはケイ素化合物の比伝導度の10倍以上になることが好ましい。合金の平均粒子サイズは0.01～40μmが好ましい。特に、0.03～5μmが好ましい。

【0014】ケイ化物は、ケイ素と金属の化合物を言う。ケイ化物としては、 $CaSi$ 、 $CaSi_2$ 、 Mg_2Si 、 $BaSi_2$ 、 $SrSi_2$ 、 Cu_5Si 、 $FeSi$ 、 $FeSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 Ni_2Si 、 Ni_3Si_2 、 $MnSi$ 、 $MnSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 $TiSi_2$ 、 Ti_5Si_3 、 Cr_3Si 、 $NbSi_2$ 、 $NdSi_2$ 、 $CeSi_2$ 、 $SmSi_2$ 、 $DySi_2$ 、 $ZrSi_2$ 、 WSi_2 、 W_5Si_3 、 $TaSi_2$ 、 Ta_5Si_3 、 $TmSi_2$ 、 $TbSi_2$ 、 $YbSi_2$ 、 YSi_2 、 YSi_2 、 $ErSi$ 、 $ErSi_2$ 、 $GdSi_2$ 、 $PtSi$ 、 V_3Si 、 VSi_2 、 $HfSi_2$ 、 $PdSi$ 、 $PrSi_2$ 、 $HoSi_2$ 、 $EuSi_2$ 、 $LaSi$ 、 $RuSi$ 、 $ReSi$ 、 $RbSi$ 等が用いられる。

【0015】該ケイ素化合物として、金属ケイ化物から金属を除去したケイ素を用いることができる。このケイ素の形状としては、1μm以下の微粒子で多孔性のものや、微小粒子が凝集して多孔性の二次粒子を形成したものをあげることができる。このケイ素を用いるとサイクル寿命が改良される理由としては、微粉化されにくいと考えられる。該金属ケイ化物の金属はアルカリ金属、アルカリ土類金属であることが好ましい。なかでも、Li、Ca、Mgであることが好ましい。とくに、Liが好ましい。該リチウムケイ化物のリチウム含量は、ケイ素に対して、100～420モル%が好ましい。特に、200～420が好ましい。アルカリ金属やアルカリ土類金属のケイ化物からアルカリ金属やアルカリ土類金属を除去する方法は、アルカリ金属やアルカリ土類金属と反応し、かつ、反応生成物が溶解させる溶媒で処理させることが好ましい。溶媒としては、水、アルコール類が好ましい。とくに、脱氣し、かつ、脱水したアルコール類が好ましい。アルコール類としては、メチルアルコール、エチルアルコール、1-ブロビルアルコール、2-ブロビルアルコール、1-ブチルアルコール、2-ブチルアルコール、1-ブチルアルコール、1-ベンチルアルコール、2-ベンチルアルコール、3-ベンチルアルコールが好ましい。とくに、1-ブロビルアルコール、2-ブロビルアルコール、1-ブチルアルコール、2-ブチルアルコールが好ましい。CaやMgの除去は、水が好ましい。中性附近に保つようなpH緩衝剤を用いると更に好ましい。

【0016】ケイ素化合物に付着させるセラミックはケイ素の微粉化の抑制に有効であると考えられる。セラミックとしては、リチウムと原則的に反応しない化合物が好ましい。とくに、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 SiC 、 Si_3N_4 が好ましい。ケイ素とセラミックを付着させる方法としては、混合、加熱、蒸着、CVDが用いられるが、とくに、混合と加熱の併用が好ましい。とくに、 Al_2O_3 や SiO_2 ゾルとケイ素を分散混合させた後、加熱し、固溶した固まりを粉碎してケイ素と Al_2O_3 や SiO_2 の付着物を得ることができる。この場合、 Al_2O_3 や SiO_2 の付着物とは、 Al_2O_3 や SiO_2 等の表面がケイ素粉末に覆われていたり、 Al_2O_3 や SiO_2 等の固まりの内部に閉じこめられていたり、ケイ素の表面がそれらが覆われていたりする状態を言う。混合分散は、機械的攪拌、超音波、混練により達成できる。加熱は不活性ガス中で300℃～1300℃の範囲で行うことが好ましいが、とくに500℃～1200℃が好ましい。不活性ガスはアルゴン、窒素、水素が上げられる。これらの混合ガスも用いられる。粉碎法はボールミル、振動ミル、遠心ボールミル、ジェットミルなどよく知られた方法が用いられる。この粉碎も不活性ガス中で行われることが好ましい。ケイ素に対するセラミックスの混合比は2～50重量%の範囲が好ましいが、とくに3～40%が好ましい。ケイ素の電子顕微鏡観察から求めた平均粒子サイズは、0、0.1～40 μmが好ましい。とくに、0、0.3～5 μmが好ましい。

【0017】本発明のケイ素化合物の金属被覆としては、電気めっき法、簡易めっき法、無電解めっき法、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着、クラスターイオン蒸着法などの蒸着法、スパッタリング法、化学気相成長法(CVD法)により達成できる。とくに、無電解めっき法、抵抗加熱蒸着法、電子ビーム蒸着、クラスターイオン蒸着法などの蒸着法、スパッタリング法、CVD法が好ましい。さらに、無電解めっき法がとくに好ましい。無電解めっき法は「無電解めっき 基礎と応用」電気鍍金研究会編 日刊工業新聞社刊(1994)に記載されている。その還元剤はホスフィン酸塩、ホスホン酸塩、水素化ホウ素化物、アルデヒド類、糖類、アミン類、金属塩が好ましい。ホスフィン酸水素ナトリウム、ホスホン酸水素ナトリウム、水素化ホウ素ナトリウム、ジメチルアミンボラン、ホルムアルデヒド、蔗糖、デキストリン、ヒドロキシルアミン、ヒドラジン、アスコルビン酸、塩化チタンが好ましい。めっき液の中には還元剤の他に、pH調節剤、錯形成剤を含ませることが好ましい。これらについても上記「無電解めっき 基礎と応用」に記載されている化合物が用いられる。めっき液のpHはとくに限定されないが、4～13が好ましい。液の温度は10℃～100℃が好ましいが、とくに、20℃～95℃がこのましい。めっき浴の他に $SnCl_2$ 塩酸水溶液からなる活性化浴、 $PdCl_2$ 塩酸水溶液から

なる核形成浴を用いたり、さらに謫過工程、水洗工程、粉碎工程、乾燥工程が用いられる。

【0018】また、被覆されるケイ素化合物の形態としては、粉体状、塊状、板状等のいずれもが用いられる。被覆される金属は導電性の高い金属であれば何でもよいが、とくに、Ni、Cu、Ag、Co、Fe、Cr、W、Ti、Au、Pt、Pd、Sn、Znが好ましい。とくに、Ni、Cu、Ag、Co、Fe、Cr、Au、Pt、Pd、Sn、Znが好ましく、さらに、Ni、Cu、Ag、Pd、Sn、Znがとくに好ましい。被覆される金属量はとくに限定がないが、比伝導度が、素地であるケイ素化合物の比伝導度の10倍以上になるように被覆することが好ましい。

【0019】本発明で用いられるケイ素化合物を熱可塑性樹脂で被覆することが好ましい。熱可塑性樹脂は含フッ素高分子化合物、イミド系高分子、ビニル系高分子、アクリレート系高分子、エステル系高分子、ポリアクリロニトリルなどが用いられる。とくに、熱可塑性樹脂は電解液に膨潤しにくい樹脂が好ましい。具体例としては、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸Na、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン、ポリアクリラミド、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレート、ステレン-マレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエンターポリマー(EPM)、スルホン化EPM、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルを含有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、ビニルアセテート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合体、ステレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオブレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エボキシ樹脂等のエマルジョン(ラテックス)あるいはサスペンションを挙げることが出来る。特にポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが挙げられる。これらの化合物は単独または混合して用いることが出来る。とくに、含フッ素高分子化合物が好ましい。なかでもポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが好ましい。あらかじめ被覆する方法としては、熱可塑性樹脂を溶剤に溶解させておき、その溶液にケイ

素化合物を混合、混練する。その溶液を乾燥し、得られた固体物を粉碎する方法が好ましい。ケイ素化合物に対する熱可塑性樹脂の使用量としては、2～30重量%が好ましい。とくに、3～20重量%が好ましい。被覆率は5～100%が好ましいが、とくに、5～90%が好ましい。被覆された粒子の平均サイズは、0.01μm～40μmが好ましい。とくに、0.03～5μmが好ましい。

【0020】本発明では、ケイ素化合物と炭素質化合物を混合して用いることが好ましい。炭素質材料は導電剤や負極材料で用いられる材料が用いられる。炭素質材料としては、難黒鉛化炭素材料と銀鉛系炭素材料を挙げることができる。具体的には、特開昭62-122066号、特開平2-66856号、同3-245473号等の各公報に記載される面間隔や密度、結晶子の大きさの炭素材料、特開平5-290844号公報に記載の天然黒鉛と人造黒鉛の混合物、特開昭63-24555号、同63-13282号、同63-58763号、特開平6-212617号公報に記載の気相成長炭素材料、特開平5-182664号公報に記載の難黒鉛化炭素を2400°Cを超える温度で加熱焼成された材料であり、かつ複数の002面に相当するX線回折のピークを持つ材料、特開平5-307957号、同5-307958号、同7-85862号、同8-315820号公報に記載のピッチ焼成により合成されたメソフェーズ炭素材料、特開平6-84516号公報に記載の被覆層を有する黒鉛、さらには、各種の粒状体、微小球体、平板状体、微小纖維、ウィスカーカーの形状の炭素材料、フェノール樹脂、アクリロニトリル樹脂、フルフリルアルコール樹脂の焼成体、水素原子を含むポリアセン材料などの炭素材料等を挙げることができる。さらに、導電剤としての具体例としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、石油コークス、石炭コークス、セルロース類、糖類、メソフェーズピッチ等の高溫焼成体、気相成長黒鉛等の人工黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッテンブラック、チャーンルブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、アスファルトピッチ、コールタール、活性炭、メソフェーズピッチ、ポリアセン等の炭素材料が好ましい。これらは単独で用いても良いし、混合物として用いても良い。

【0021】とくに、特開平5-182664号公報に記載の炭素材料や各種の粒状体、微小球体、平板状体、纖維、ウィスカーカーの形状の炭素材料、また、メソフェーズピッチ、フェノール樹脂、アクリロニトリル樹脂の焼成体、さらに、水素原子を含むポリアセン材料が好ましい。なかでも、鱗片状天然黒鉛が介層膜を強固にさせるため好ましい。混合比は、ケイ素化合物に対して、5～1900重量%が好ましい。とくに、20～500重量%が好ましい。さらに、30～400重量%が好まし

い。

【0022】導電剤としては、炭素の他金属を用いることができる。Ni、Cu、Ag、Feが好ましい。

【0023】ケイ素化合物負極材料の充放電範囲としては、挿入放出できるリチウムとケイ素原子の比をし₁_xSiで表すとき、x=0～4、2が好ましい。ケイ素のサイクル寿命改良を観察検討した結果、x=0～3、7の範囲に留めるとサイクル寿命が大きく改良することを見いたした。充電電位では、リチウム金属対極に対して、x=4、2では、過電圧を含めて、0.0Vであるのに対し、x=3、7では、約0.05Vであった。このとき、放電曲線の形状は変化し、0.0V充電折り返しでは0.5V(対リチウム金属)付近に平坦な放電曲線が得られるのに対し、0.05V以上、とくに0.08V以上(x=3、6)では、約0.4Vに平均電圧をもつただらかな曲線が得られる。即ち、充電終始電圧を上げた方が放電電位が下がるという特異的な現象を見いたし、かつ、充放電反応の可逆性もあがった現象を見いたしたことを示している。

【0024】ケイ素化合物の高容量を維持しつつ、サイクル寿命を改良する効果を持つ方法を個々に記述してきたが、さらに好ましい態様は、上記方法の組み合わせによりさらに高い改良効果を得ることを見いたした。

【0025】本発明では、負極材料として、本発明のケイ素化合物の他炭素質材料、酸化物材料、窒化物材料、硫化物材料、リチウム金属、リチウム合金などリチウムを挿入放出できる化合物と組み合わせることができる。

【0026】本発明で用いられる正極材料はリチウム含有遷移金属酸化物である。好ましくはTi、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Mo、Wから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が0.3乃至2.2の化合物である。より好ましくは、V、Cr、Mn、Fe、Co、Niから選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素とリチウムとを主として含有する酸化物であって、リチウムと遷移金属のモル比が0.3乃至2.2の化合物である。なお主として存在する遷移金属に対し30モルパーセント未満の範囲でAl、Ga、In、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi、Si、P、Bなどを含有していても良い。上記の正極活性物質の中で、一般式Li₁_xMO₂(MはCo、Ni、Fe、Mnの少なくとも1種、x=0～1.2)、またはLi₁_yN₂O₄(Nは少なくともMnを含む。y=0～2)で表されるスピネル構造を有する材料の少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0027】さらに、正極活性物質はLi₁_yM_aD_{1-a}O₂(MはCo、Ni、Fe、Mnの少なくとも1種、DはCo、Ni、Fe、Mn、Al、Zn、Cu、Mo、Ag、W、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Sr、B、Pの中のM以外の少なくとも1種、y=0～1.2、a=

0. 5~1) を含む材料、または $\text{Li}_z(\text{N}_b\text{E}_{1-b})_2\text{O}_4$ (NはMn EはCo、Ni、Fe、Mn、Al、Zn、Cu、Mo、Ag、W、Ga、In、Sn、Pb、Sb、Sr、B、Pの少なくとも1種、b=1~0.2 z=0~2) で表されるスピネル構造を有する材料の少なくとも1種を用いることが特に好ましい。

【0028】具体的には、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{Fe}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-\text{c}}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{\text{c}}\text{Co}_{2-\text{c}}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{\text{c}}\text{Ni}_{2-\text{c}}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{\text{c}}\text{V}_{2-\text{c}}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_{\text{c}}\text{Fe}_{2-\text{c}}\text{O}_4$ (ここでx=0.02~1.2、a=0.1~0.9、b=0.8~0.98、c=1.6~1.96、z=2.01~2.3) があげられる。最も好ましいリチウム含有遷移金属酸化物としては、 Li_xCoO_2 、 Li_xNiO_2 、 Li_xMnO_2 、 $\text{Li}_x\text{Co}_a\text{Ni}_{1-a}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_x\text{Co}_b\text{V}_{1-b}\text{O}_2$ (x=0.02~1.2、a=0.1~0.9、b=0.9~0.98、z=2.01~2.3) があげられる。なおxの値は充放電開始前の値であり、充放電により増減する。

【0029】本発明で用いる正極活物質は、リチウム化合物と遷移金属化合物を混合、焼成する方法や溶液反応により合成することができるが、特に焼成法が好ましい。焼成の為の詳細は、特開平6-60,867号の段落35、特開平7-14,579号等に記載されており、これらの方法を用いることができる。焼成によって得られた正極活物質は水、酸性水溶液、アルカリ性水溶液、有機溶剤にて洗浄した後使用してもよい。更に、遷移金属酸化物に化学的にリチウムイオンを挿入する方法としては、リチウム金属、リチウム合金やブチルリチウムと遷移金属酸化物と反応させることにより合成する方法であっても良い。

【0030】本発明で用いる正極活物質の平均粒子サイズは特に限定されないが、0.1~50μmが好ましい。0.5~30μmの粒子の体積が95%以上であることが好ましい。粒径3μm以下の粒子群の占める体積が全体积の18%以下であり、かつ15μm以上25μm以下の粒子群の占める体積が、全体积の18%以下であることが更に好ましい。比表面積としては特に限定されないが、BET法で0.01~50m²/gが好ましく、特に0.2m²/g~1m²/gが好ましい。また正極活物質5gを蒸留水100mlに溶かした時の上澄み液のpHとしては7以上12以下が好ましい。

【0031】本発明の正極活物質を焼成によって得る場合、焼成温度としては500~1500°Cであることが好ましく、さらに好ましくは700~1200°Cであり、特に好ましくは750~1000°Cである。焼成時間としては4~30時間が好ましく、さらに好ましくは6~20時間であり、特に好ましくは6~15時間である。

【0032】本発明の合剤に使用される導電剤は、構成された電池において化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば何でもよい。具体例としては、鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等の天然黒鉛、石油コークス、石炭コークス、セルロース類、繊維類、メソフェーズピッチ等の高溫焼成体、気相成長黒鉛等の人工黒鉛等のグラファイト類、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッテンブラック、チャンネルブラック、ランプブラック、サーマルブラック等のカーボンブラック類、アスファルトピッチ、コールタール、活性炭、メソフェーズピッチ、ポリアセン等の炭素材料、金属纖維等の導電性纖維類、銅、ニッケル、アルミニウム、銀等の金属粉類、酸化鉄鉛、チタン酸カリウム等の導電性ウイスカー類、酸化チタン等の導電性金属酸化物等を挙げる事ができる。黒鉛では、アスペクト比が5以上の平板状のものを用いると好ましい。これらの中では、グラファイトやカーボンブラックが好ましく、粒子の大きさは、0.01μm以上、20μm以下が好ましく、0.02μm以上、10μm以下の粒子がより好ましい。これらは単独で用いても良いし、2種以上を併用してもよい。併用する場合は、アセチレンブラック等のカーボンブラック類と、1~1.5μmの黒鉛粒子を併用すると好ましい。導電剤の合剤層への添加量は、負極材料または正極材料に対し1~50重量%であることが好ましく、特に2~30重量%であることが好ましい。カーボンブラックやグラファイトでは、3~20重量%であることが特に好ましい。

【0033】本発明では電極合剤を保持するために結合剤を用いる。結合剤の例としては、多糖類、熱可塑性樹脂及びゴム弾性を有するポリマー等が挙げられる。好ましい結合剤としては、でんぶん、カルボキシメチセルロース、セルロース、ジアセチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸Na、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸Na、ポリビニルフェノール、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン、ポリアクリラミド、ポリヒドロキシ(メタ)アクリレート、ステレン-マレイン酸共重合体等の水溶性ポリマー、ポリビニルクロリド、ポリテトラフルコロエチレン、ポリフル化ビニリデン、テトラフルコロエチレン-ヘキサフルコロプロビレン共重合体、ビニリデンフルライド-テトラフルコロエチレン-ヘキサフルコロプロビレン共重合体、ポリエチレン、ポリブロビレン、エチレン-ブロビレン-ジエンターポリマー(E PDM)、スルホン化E PDM、ポリビニルアセタール樹脂、メチルメタアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルを含有する(メタ)アクリル酸エステル共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-アクリロニトリル共重合体、ビニルアセテート等のビニルエステルを含有するポリビニルエステル共重合

体、スチレン-ブタジエン共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ネオブレンゴム、フッ素ゴム、ポリエチレンオキシド、ポリエステルポリウレタン樹脂、ポリエーテルポリウレタン樹脂、ポリカーボネートポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等のエマルジョン(ラテックス)あるいはサスペンジョンを挙げることが出来る。特にポリアクリル酸エステル系のラテックス、カルボキシメチルセルロース、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデンが挙げられる。これらの接着剤は、微小粉末を水に分散したもの用いるのが好ましく、分散液中の粒子の平均サイズが0.01~5μmのものを用いるのがより好ましく、0.05~1μmのものを用いるのが特に好ましい。これらの接着剤は単独または混合して用いることが出来る。接着剤の添加量が少ないと電極合剤の保持力・凝集力が弱い。多すぎると電極体積が増加し電極単位体積あるいは単位重量あたりの容量が減少する。このような理由で接着剤の添加量は1~30重量%が好ましく、特に2~10重量%が好ましい。

【0034】充填剤は、構成された電池において、化学変化を起こさない繊維状材料であれば何でも用いることができる。通常、ポリプロピレン、ポリエチレンなどのオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素などの繊維が用いられる。フィラーの添加量は特に限定されないが、0~30重量%が好ましい。イオン導電剤は、無機及び有機の固体電解質として知られている物を用いることができ、詳細は電解液の項に記載されている。圧力増強剤は、電池の内圧を上げる化合物であり、炭酸リチウム等の炭酸塩が代表例である。

【0035】本発明で使用できる集電体は正極はアルミニウム、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金であり、負極は銅、ステンレス鋼、ニッケル、チタン、またはこれらの合金である。集電体の形態は筒、エキスパンドメタル、パンチングメタル、もしくは金網である。特に、正極にはアルミニウム筒、負極には銅筒が好ましい。

【0036】筒の厚みとしては7μm~100μmが好ましく、さらに好ましくは7μm~50μmであり、特に好ましくは7μm~20μmである。エキスパンドメタル、パンチングメタル、金網の厚みとしては7μm~200μmが好ましく、さらに好ましくは7μm~150μmであり、特に好ましくは7μm~100μmである。集電体の純度としては9.8%以上が好ましく、さらに好ましくは9.9%以上であり、特に好ましくは9.9.3%以上である。集電体の表面は酸、アルカリ、有機溶剤などにより洗浄してもよい。

【0037】集電体は、厚さを薄くするため、プラスチックシートの両面上に金属層を形成したものがさらに好ましい。プラスチックは、延伸性及び耐熱性に優れたも

のが好ましく、例えばポリエチレンテレフタレートである。金属だけでは、弾性がほとんどないので、外力に弱い。プラスチック上に金属層を形成すれば、衝撃に強くなる。より具体的には、集電体は、合成樹脂フィルムや紙等の基材を電子伝導性の物質で被覆した複合集電体であっても良い。基材となる合成樹脂フィルムとしては、フッ素樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリカーボネート、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイミド、ポリアミド、セルロース誘電体、ポリスルホンを挙げができる。基材を被覆する電子伝導性の物質としては、黒鉛やカーボンブラック等の炭素質材料、アルミニウム、銅、ニッケル、クロム、鉄、モリブデン、金、銀等の金属元素及びこれらの合金を挙げができる。特に好ましい電子伝導性の物質は金属であり、アルミニウム、銅、ニッケル、ステンレス鋼である。複合集電体は、基材のシートと金属シートを張り合わせる形態であってもよいし、蒸着等により金属層を形成してもよい。

【0038】次に本発明における正負電極の構成について説明する。正負電極は集電体の両面に電極合剤を塗布した形態であることが好ましい。この場合、片面あたりの層数は1層であっても2層以上から構成されていても良い。片面あたりの層の数が2以上である場合、正極活性物質(もしくは負極材料)含有層が2層以上であっても良い。より好ましい構成は、正極活性物質(もしくは負極材料)を含有する層と正極活性物質(もしくは負極材料)を含有しない層から構成される場合である。正極活性物質(もしくは負極材料)を含有しない層には、正極活性物質(もしくは負極材料)を含有する層を保護するための保護層、分割された正極活性物質(もしくは負極材料)含有層の間にある中間層、正極活性物質(もしくは負極材料)含有層と集電体との間にある下塗り層等があり、本発明においてはこれらを総称して補助層と言う。

【0039】上記補助層における保護層は、正負電極の少なくとも一方にあることが好ましい。リチウムを電池内で負極材料に挿入する場合は負極に保護層を設けることは特に好ましい。また正極においても正極活性物質中のリチウムの放出量が多く電位が比較的高い状態で使用する場合は保護層を設けることが好ましい。該保護層は少なくとも1層からなり、同種又は異種の複数層から構成されていても良い。また集電体の両面に配置された合剤層の片側面にのみ保護層を有する形態であっても良い。これらの保護層は、水及び非水電解液に不溶性の粒子と接着剤及び分散剤等から構成されている。水及び非水電解液に不溶性の粒子としては、種々の導電性粒子あるいは実質的に導電性を有さない有機及び無機の粒子を用いることができる。導電性粒子としては、金属、金属酸化物、金属繊維、炭素繊維、カーボンブラックや黒鉛等の炭素粒子を挙げができる。好ましくはアルカリ金属特にリチウムとの反応性が低い物が良く、金属粉末、

炭素粒子が良い。これらの粒子が形成する元素の20°Cにおける電気抵抗率としては $5 \times 10^9 \Omega \cdot \text{m}$ 以下が好ましい。

【0040】該金属粉末としては、リチウムと合金を作りにくい金属が好ましく、具体的には銅、ニッケル、鉄、クロム、モリブデン、チタン、タングステン、タンタルが好ましい。これらの金属粉末の形状は、針状、柱状、板状、塊状のいずれでもよく、最大径が $0.02 \mu \text{m}$ 以上 $2.0 \mu \text{m}$ 以下が好ましく、 $0.1 \mu \text{m}$ 以上 $1.0 \mu \text{m}$ 以下がより好ましい。これらの金属粉末は、表面が過度に酸化されていない物が好ましく、酸化されているときには還元雰囲気で熱処理することが好ましい。該炭素粒子としては実質的に電極活性物質が導電性でない場合に併用する導電材料として用いられる耕地の炭素材料を用いることが出来る。具体的には電極合剤を作る際に用いられる導電剤が用いられる。これらの粒子の水への溶解度は 100 ppm 以下、より好ましくは 10 ppm 以下である。又保護層に含まれる粒子の割合は 2.5 重量%以上、 9.6 重量%以下が好ましく、 5 重量%以上、 9.5 重量%以下がより好ましく、 10 重量%以上、 9.3 重量%以下が特に好ましい。

【0041】次に、実質的に導電性を有さない有機及び無機の粒子としては、テフロンの微粉末、SIC、窒化アルミニウム、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、ムライト、フォルステライト、ステアタイトを挙げることが出来る。これらの粒子は、導電性粒子と併用しても良く、その場合は導電性粒子の 0.01 倍以上、 50 倍以下で使うのが好ましい。

【0042】次に、補助層における中間層は、正極或いは負極が多層構造を有する場合にその中間に配置されるのが好ましい。電極の活性物質含有層は少なくとも 2 層で構成され、それぞれの活性物質の種類が異なっても良く、また活性物質の平均粒子サイズが異なっていても良く、また電極合剤中の活性物質含有率が異なっていても良い。上記活性物質含有層は集電体に近い層と遠い層に分けた場合、目的に応じて使い分けるのが好ましい。特に集電体に近い層は遠い層よりも活性物質粒子径の小さいものや、比表面積の大きいものを配するのが好ましい。或いは、活性物質の含有量の多い層やリチウムとの電極反応の比較的速い活性物質の含有する層を集電体に近く配するのが好ましい。

【0043】上記 2 層以上の活性物質含有層の間に配置される中間層は、電解液の保持量を調整したり、充放電による電極の膨張収縮の緩衝材として機能したり、過充電や電池の圧力破壊時の安全性を向上させる為の機能を有する。

【0044】中間層は、上記保護層に使用されていると同様の水及び非水電解液に不溶性の粒子と接着剤及び分散剤、或いは導電剤等から構成されている。特に電子導電性の高いカーボンや金属粉末の使用は好ましい。その

他に、電解液の保液機能のある高分子材料を含有させることも好ましい。具体的にはポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド及びそれらの共重合体、ポリフッ化ビニリデン、ポリシロキサン、ポリフオスマゼン及びその共重合体である。

【0045】更に、補助層における下塗り層は、正極或いは負極の集電体とそれぞれの電極合剤層との間に設置される層で、特に集電体に直接塗設されるものが好ましい。該下塗り層は、電極合剤層と集電体との密着性を良化する、集電体と電極合剤層との電気抵抗を安定に保つ等の目的を有しており、上記保護層と同様の組成でもよいが、好ましくはカルボキシメチルセルロース類の薄膜単独の層、或いはそれに導電剤や接着剤を混合した層、或いは中間層に使用した高分子化合物の薄膜である。これらの薄膜は導電性がなくてもよく、その場合には薄いことによって上層の合剤層を塗布後、加圧成形した際に必要な導電性が付与される、或いは電子伝導には支障のない程度の薄さに塗布することが好ましい。

【0046】正(負)の電極シートは正(負)極の合剤を集電体の上に塗布、乾燥、圧縮する事により作成する事ができる。合剤の調製は正極活性物質(あるいは負極材料)および導電剤を混合し、接着剤(樹脂粉体のサスペンションまたはエマルジョン状のもの)、および分散媒を加えて混練混合し、引続いて、ミキサー、ホモジナイザー、ディゾルバー、プラネタリミキサー、ペイントシェイカー、サンドミル等の攪拌混合機、分散機で分散して行うことが出来る。分散媒としては水もしくは有機溶媒が用いられるが、水が好ましい。このほか、適宜充填剤、イオン導電剤、圧力増強剤等の添加剤を添加しても良い。分散液のpHは負極では $5 \sim 10$ 、正極では $7 \sim 12$ が好ましい。

【0047】塗布は種々の方法で行うことが出来るが、例えば、リバースロール法、ダイレクトロール法、ブレード法、ナイフ法、エクストルージョン法、スライド法、カーテン法、グラビア法、バー法、ディップ法及びスクイーズ法を挙げることが出来る。エクストルージョンダイを用いる方法、スライドコーナーを用いる方法が特に好ましい。塗布は、 $0.1 \sim 100 \text{ m}/\text{分}$ の速度で実施されることが好ましい。この際、合剤ペーストの液物性、乾燥性に合わせて、上記塗布方法を選定することにより、良好な塗布層の表面状態を得ることが出来る。電極層が複数の層である場合にはそれらの複数層を同時に塗布することが、均一な電極の製造、製造コスト等の観点から好ましい。その塗布層の厚み、長さや巾は、電池の大きさにより決められる。典型的な塗布層の厚みは乾燥後圧縮された状態で $1.0 \sim 100 \mu \text{m}$ である。塗布後の電極シートは、熱風、真空、赤外線、遠赤外線、電子線及び低湿風の作用により乾燥、脱水される。これらの方法は単独あるいは組み合わせて用いることが出来る。乾燥温度は $80 \sim 350^\circ\text{C}$ の範囲が好ましく、特に

100～260°Cの範囲が好ましい。乾燥後の含水率は2000 ppm以下が好ましく、500 ppm以下がより好ましい。電極シートの圧縮は、一般に採用されているプレス方法を用いることが出来るが、特に金型プレス法やカレンダープレス法が好ましい。プレス圧は、特に限定されないが、10 kg/cm²～3 t/cm²が好ましい。カレンダープレス法のプレス速度は、0.1～5.0 m/分が好ましい。プレス温度は、室温～200°Cが好ましい。

【0048】本発明で使用できるセパレータは、イオン透過度が大きく、所定の機械的強度を持ち、絶縁性の薄膜であれば良く、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ナイロン、ガラス繊維、アルミナ繊維が用いられる。形態として、不織布、織布、微孔性フィルムが用いられる。特に、材質として、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリプロピレンとポリエチレンの混合体、ポリプロピレンとテフロンの混合体、ポリエチレンとテフロンの混合体が好ましく、形態として微孔性フィルムであるものが好ましい。特に、孔径が0.01～1 μm、厚みが5～50 μmの微孔性フィルムが好ましい。これらの微孔性フィルムは単独の膜であっても、微孔の形状や密度等や材質等の性質の異なる2層以上からなる複合フィルムであっても良い。例えば、ポリエチレンフィルムとポリプロピレンフィルムを張り合わせた複合フィルムを挙げができる。

【0049】電解液は一般に支持塩と溶媒から構成される。リチウム二次電池における支持塩はリチウム塩が主として用いられる。本発明で使用出来るリチウム塩としては、例えば、LiClO₄、LiBF₄、LiPF₆、LiCF₃CO₂、LiAsF₆、LiSbF₆、LiB₁₀C₁₀、LiOSO₂C_nF_{2n+1}で表されるフルオロスルホン酸（nは6以下の正の整数）、LiN(SO₂C_nF_{2n+1})₂（SO₂C_nF_{2n+1}）で表されるイミド塩（m、nはそれぞれ6以下の正の整数）、LiC(SO₂C_pF_{2p+1})₂（SO₂C_qF_{2q+1}）₂（SO₂C_rF_{2r+1}）で表されるメチド塩（p、q、rはそれぞれ6以下の正の整数）、低級脂肪族カルボン酸リチウム、LiAlC₄、LiCl₄、LiBr、LiI、クロロボランリチウム、四フェニルホウ酸リチウムなどのLi₁塩を上げることが出来、これらの一層または二層以上を混合して使用することができる。なかでもLiBF₄及び/あるいはLiPF₆を溶解したものが好ましい。支持塩の濃度は、特に限定されないが、電解液1リットル当たり0.2～3モルが好ましい。

【0050】本発明で使用できる溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、炭酸トリフルオロメチルエチレン、炭酸ジフルオロメチルエチレン、炭酸モノフルオロメチルエチレン、六フッ化メチル

アセテート、三フッ化メチルアセテート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、ギ酸メチル、酢酸メチル、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド、1,3-ジオキソラン、2,2-ビス（トリフルオロメチル）-1,3-ジオキソラン、ホルムアミド、ジメチルホルムアミド、ジオキソラン、ジオキサン、アセトニトリル、ニトロメタン、エチルモノグライム、リン酸トリエステル、ホウ酸トリエステル、トリメトキシメタン、ジオキソラン誘導体、スルホラン、3-メチル-2-オキソゾリジノン、3-アルキルシドノン（アルキル基はプロピル、イソプロピル、ブチル基等）、プロピレンカーボネート誘導体、テトラヒドロフラン誘導体、エチルエーテル、1,3-プロパンサルトンなどの非プロトン性有機溶媒を挙げることができ、これらの一層または二層以上を混合して使用する。これらのなかでは、カーボネート系の溶媒が好ましく、環状カーボネートと非環状カーボネートを混合して用いるのが特に好ましい。環状カーボネートとしてはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートが好ましい。また、非環状カーボネートとしては、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネートを好ましい。本発明で使用できる電解液としては、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、ジメチルカーボネートあるいはジエチルカーボネートを適宜混合した電解液にLiCF₃SO₃、LiClO₄、LiBF₄および/またはLiPF₆を含む電解液が好ましい。特にプロピレンカーボネートもしくはエチレンカーボネートの少なくとも一方とジメチルカーボネートもしくはジエチルカーボネートの少なくとも一方の混合溶媒に、LiCF₃SO₃、LiClO₄、もしくはLiBF₄の中から選ばれた少なくとも一種の塩とLiPF₆を含む電解液が好ましい。これら電解液を電池内に添加する量は特に限定されず、正極材料や負極材料の量や電池のサイズに応じて用いることができる。

【0051】また、電解液の他に次の様な固体電解質も併用することができる。固体電解質としては、無機固体電解質と有機固体電解質に分けられる。無機固体電解質には、Li₁の窒化物、ハロゲン化物、酸素酸塩などがよく知られている。なかでも、Li₃N、LiI、Li₁₅N₁₂、Li₃N-LiI-LiOH、Li₄SiO₄、Li₄SiO₄-LiI-LiOH、_xLi₃PO₄-_(1-x)Li₄SiO₄、Li₂SiS₃、硫化リン化合物などが有効である。

【0052】有機固体電解質では、ポリエチレンオキサイド誘導体か該誘導体を含むポリマー、ポリプロピレンオキサイド誘導体あるいは該誘導体を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマー、イオン解離基を含むポリマーと上記非プロトン性電解液の混合物、リン酸エステル

ポリマー、非プロトン性極性溶媒を含有させた高分子マトリックス材料が有効である。さらに、ポリアクリロニトリルを電解液に添加する方法もある。また、無機と有機固体電解質を併用する方法も知られている。

【0053】また、放電や充放電特性を改良する目的で、他の化合物を電解質に添加しても良い。例えば、ビリジン、ピロリン、ピロール、トリフェニルアミン、フェニルカルバゾール、トリエチルフオスファイト、トリエタノールアミン、環状エーテル、エチレンジアミン、n-グライム、ヘキサリン酸トリアミド、ニトロベンゼン誘導体、硫黄、キノンイミン染料、N-置換オキサゾリジノンとN, N'-置換イミダゾリジノン、エチレングリコールジアルキルエーテル、第四級アンモニウム塩、ポリエチレングリコール、ピロール、2-メトキシエタノール、A1C1₃、導電性ポリマー電極活性質のモノマー、トリエチレンホスホルアミド、トリアルキルホスフィン、モルホリン、カルボニル基を持つアリール化合物、1,2-クラウン-4のようなクラウンエーテル類、ヘキサメチルホスホリックトリアミドと4-アルキルモルホリン、二環性の三級アミン、オイル、四級ホスホニウム塩、三級スルホニウム塩などを挙げることができる。特に好ましいのはトリフェニルアミン、フェニルカルバゾールを単独もしくは組み合わせて用いた場合である。

【0054】また、電解液を不燃性にするために含ハロゲン溶媒、例えば、四塩化炭素、三弗化塩化エチレンを電解液に含ませることができる。また、高温保存に適性をもたせるために電解液に炭酸ガスを含ませることができる。

【0055】電解液は、水分及び遊離酸分をできるだけ含有しないことが望ましい。このため、電解液の原料は充分な脱水と精製をしたものが好ましい。また、電解液の調整は、露点がマイナス30℃以下の乾燥空気中もしくは不活性ガス中が好ましい。電解液中の水分及び遊離酸分の量は、0.1~500ppm、より好ましくは0.2~100ppmである。

【0056】電解液は、全量を1回で注入してもよいが、2回以上に分けて注入することが好ましい。2回以上に分けて注入する場合、それぞれの液は同じ組成でも、違う組成（例えば、非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入した後、前記溶媒より粘度の高い非水溶媒あるいは非水溶媒にリチウム塩を溶解した溶液を注入）でも良い。また、電解液の注入時間の短縮等のために、電池缶を減圧したり、電池缶に遠心力や超音波をかけることを行ってもよい。

【0057】本発明で使用できる電池缶および電池蓋は材質としてニッケルメッキを施した鉄鋼板、ステンレス鋼板（SUS304、SUS304L、SUS304N、SUS316、SUS316L、SUS430、SUS444等）、ニッケルメッキを施したステンレス鋼

板（鋼上）、アルミニウムまたはその合金、ニッケル、チタン、銅であり、形状として、真円形筒状、橢円形筒状、正方形筒状、長方形筒状である。特に、外装缶が負極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、ニッケルメッキを施した鉄鋼板が好ましく、外装缶が正極端子を兼ねる場合は、ステンレス鋼板、アルミニウムまたはその合金が好ましい。電池缶の形状はボタン、コイン、シート、シリンダー、角などのいずれでも良い。電池缶の内圧上昇の対策として封口板に安全弁を用いることができる。この他、電池缶やガスケット等の部材に切り込みをいれる方法も利用することが出来る。この他、従来から知られている種々の安全素子（例えば、過電流防止素子として、ヒューズ、バイメタル、PTC素子等）を備え付けても良い。

【0058】本発明で使用するリード板には、電気伝導性をもつ金属（例えば、鉄、ニッケル、チタン、クロム、モリブデン、銅、アルミニウム等）やそれらの合金を用いることが出来る。電池蓋、電池缶、電極シート、リード板の溶接法は、公知の方法（例、直流又は交流の電気溶接、レーザー溶接、超音波溶接）を用いることができる。封口用シール剤は、アスファルト等の従来から知られている化合物や混合物を用いることが出来る。

【0059】本発明で使用できるガスケットは、材質として、オレフィン系ポリマー、フッ素系ポリマー、セルロース系ポリマー、ポリイミド、ポリアミドであり、耐有機溶媒性及び低水分透過性から、オレフィン系ポリマーが好ましく、特にプロピレン主体のポリマーが好ましい。さらに、プロピレンとエチレンのブロック共重合ポリマーであることが好ましい。

【0060】以上のようにして組み立てられた電池は、エージング処理を施すのが好ましい。エージング処理には、前処理、活性化処理及び後処理などがあり、これにより高い充放電容量とサイクル性に優れた電池を製造することができる。前処理は、電極内のリチウムの分布を均一化するための処理で、例えば、リチウムの溶解剝離、リチウムの分布を均一にするための温度制御、振動及び/または回転処理、充放電の任意の組み合わせが行われる。活性化処理は電池本体の負極に対してリチウムを挿入させるための処理で、電池の実使用充電時のリチウム挿入量の50~120%を挿入するのが好ましい。後処理は活性化処理を十分にさせるための処理であり、電池反応を均一にするための保存処理と、判定のための充放電処理がおり、任意に組み合わせができる。

【0061】本発明の活性化前の好ましいエージング条件（前処理条件）は次の通りである。温度は30℃以上70℃以下が好ましく、30℃以上60℃以下がより好ましく、40℃以上60℃以下がさらに好ましい。また、開路電圧は2.5V以上3.8V以下が好ましく、2.5V以上3.5V以下がより好ましく、2.8V以

上3、3V以下がさらに好ましい。エーティング期間は1日以上20日以下が好ましく、1日以上15日以下が特に好ましい。活性化の充電電圧は4.0V以上が好ましく、4.05V以上4.3V以下がより好ましく、4.1V以上4.2V以下が更に好ましい。活性化後のエーティング条件としては、開路電圧が3.9V以上4.3V以下が好ましく、4.0V以上4.2V以下が特に好ましく、温度は30°C以上70°C以下が好ましく、40°C以上60°C以下が特に好ましい。エーティング期間は0.2日以上20日以下が好ましく、0.5日以上5日以下が特に好ましい。

【0062】本発明の電池は必要に応じて外装材で被覆される。外装材としては、熱収縮チューブ、粘着テープ、金属フィルム、紙、布、塗料、プラスチックケース等がある。また、外装の少なくとも一部に熱で変色する部分を設け、使用中の熱履歴がわかるようにしても良い。

【0063】本発明の電池は必要に応じて複数本を直列及び/または並列に組み電池パックに収納される。電池パックには正温度係数抵抗体、温度ヒューズ、ヒューズ及び/または電流遮断素子等の安全素子の他、安全回路（各電池及び/または組電池全体の電圧、温度、電流等をモニターし、必要なら電流を遮断する機能を有する回路）を設けても良い。また電池パックには、組電池全体の正極及び負極端子以外に、各電池の正極及び負極端子、組電池全体及び各電池の温度検出端子、組電池全体の電流検出端子等を外部端子として設けることもできる。また電池パックには、電圧変換回路（DC-DCコンバータ等）を内蔵しても良い。また各電池の接続は、リード板を接続することで固定しても良いし、ソケット等で容易に着脱できるように固定しても良い。さらには、電池パックに電池残存容量、充電の有無、使用回数等の表示機能を設けても良い。

【0064】本発明の電池は様々な機器に使用される。特に、ビデオムービー、モニター内蔵携帯型ビデオデッキ、モニター内蔵ムービーカメラ、デジタルカメラ、コンパクトカメラ、一眼レフカメラ、レンズ付きフィルム、ノート型パソコン、ノート型ワープロ、電子手帳、携帯電話、コードレス電話、ヒゲソリ、電動工具、電動ミキサー、自動車等に使用されることが好ましい。

【0065】

【実施例】以下に具体例をあげ、本発明をさらに詳しく説明するが、発明の主旨を越えない限り、本発明は実施例に限定されるものではない。

【0066】実施例1

負極材料として多結晶ケイ素単体（化合物1）、冶金学的に合成した以下の合金化合物として、S₁-Ag（化合物2 重量比40-60）、S₁-Al（化合物3 重量比40-60）、S₁-Ag-Cd（化合物4 重量比40-50-10）、S₁-Zn（化合物5

重量40-60）、S₁-Au（化合物6 重量比20-80）、S₁-Ag-In（化合物7 重量比40-50-10）、S₁-Ge（化合物8 重量比40-60）、S₁-Ag-Sn（化合物9 重量比40-50-10）、S₁-Ag-Sb（化合物10 重量比40-50-10）、冶金学的に合成したLi₁₄S₁からイソブロピルアルコールを用いてLi₁を溶出させたケイ素をアルゴンガス中で粉砕して得られたケイ素（化合物11）、多結晶ケイ素とコロイダルシリカを混合し、100°Cで加熱して得られた圓形物をアルゴンガス中で振動ミルにて粉体にしたS₁-S₁O₂（化合物12 重量比90-10）、同様の方法で得られたS₁-Al₂O₃（化合物13 重量比90-10）、無電解めっき法にて多結晶ケイ素表面にめっきした化合物、AgめっきしたS₁（化合物14 S₁-Agの重量比 40-60）、同じくNiめっきしたケイ素（化合物15 S₁-Niの重量比 20-80）を準備した。上記負極材料（化合物1～15）の平均粒子サイズはいずれも0.05～4μmの範囲の粒子を用いた。これらを重量比でケイ素と鱗片状天然黒鉛が40-60になるよう混合して得られた粉体を200g、結着剤としてポリ沸化ビニリデン10gをカルボキシメチルセルロース（CMC）の2%水溶液100gに分散させたものを使用し、該分散液600gを上記粉体と混合し、出来上がりのペーストの粘度が塗布に適する程度になるまでゆっくり水を添加しながら攪拌、分散して塗布液を調整した。

【0067】同様に比較化合物として、先ずSnOを67.4g、B₂O₃を17.4g、Sn₂P₂O₇を102.8gの3種を混合し、自動乳鉢で充分に粉砕後、アルミナルツボにセットしてアルゴンガス雰囲気下で100°Cで10時間焼成を行った。焼成後100°C/10分の速度で急冷し、黄色透明のガラス状の負極材料Sn_{0.5}B_{0.5}P_{0.5}O₃を得た。（これを比較化合物1とする。）上記と同様に重量比で該比較化合物1と鱗片状天然黒鉛が40-60になるよう混合して得られた粉体を200g、結着剤としてポリ沸化ビニリデン10gをカルボキシメチルセルロース（CMC）の2%水溶液100gに分散させたものを使用し、該分散液600gを上記粉体と混合し、出来上がりのペーストの粘度が塗布に適する程度になるまでゆっくり水を添加しながら攪拌、分散して塗布液を調整した。

【0068】正極活物質LiCoO₂を200gとアセチレンブラック10gとをホモジナイザーで混合し、続いて結着剤としてポリ沸化ビニリデン5gを混合し、N-メチル-2-ピロリドン 500mlを加え混練混合し、正極合剤ペーストを作成した。

【0069】上記で作成した正極合剤ペーストをブレードコーナーで厚さ3.0μmのアルミニウム箔集電体の両面に塗布、150°C乾燥後ローラープレス機で圧縮成型し所定の大きさに裁断し、帶状の正極シートを作成し

た。さらにドライボックス（融点：-50°C以下の乾燥空気）中で遠赤外線ヒーターにて充分脱水乾燥し、正極シートを作成した。同様に、負極合剤ペーストを20μmの鋼箔集電体に塗布し、上記正極シート作成と同様の方法で負極シートを作成した。この時、正極と負極の塗布量を表1に従って変更し、それぞれの組み合わせにて正極と負極のペアリングを決定した。各電極の長さは、直径18mm、最大高6.5mmの円筒形電池の内径に合わせて、電池缶内部の空間を占める電極群の体積比がいずれの電極群も同じになるようにした。また正極活物質使用量と負極活物質（化合物1～1.5及比較化合物1）の使用量を重量比で負極を基準に表1に示すように変更した。

【0070】次に電解液は次のようにして作成した。アルゴン雰囲気で、200ccの細口のポリプロピレン容器に6.5、3gの炭酸ジエチルをいれ、これに液温が30°Cを越えないように注意しながら、22、2gの炭酸エチレンを少量ずつ溶解した。次に、0.4gのLiBF₄、12.1gのLiPF₆を液温が30°Cを越えないように注意しながら、それぞれ順番に、上記ポリプロピレン容器に少量ずつ溶解した。得られた電解液は比重1.135で無色透明の液体であった。水分は18ppm（京都電子製、商品名MKC-210型カールフィシャー水分測定装置で測定）、遊離酸分は24ppm（プロムチモールブルーを指示薬とし、0.1規定NaOH

(表1)

電池番号	負極活物質番号	正極/負極重量比	初期容量	放電容量	備考
1	化合物1	6.0	1800mAh	7.5%	本発明
2	化合物2	6.0	1700mAh	7.8%	本発明
3	化合物3	6.0	1900mAh	7.9%	本発明
4	化合物4	6.0	1800mAh	8.0%	本発明
5	化合物5	6.0	1700mAh	7.7%	本発明
6	化合物1	2.0	2300mAh	8.0%	本発明
7	化合物2	2.0	2250mAh	8.2%	本発明
8	化合物3	2.0	2300mAh	8.1%	本発明
9	化合物1	4.0	1820mAh	7.7%	本発明
10	化合物2	4.0	1750mAh	7.8%	本発明
11	化合物3	4.0	1850mAh	7.7%	本発明
12	化合物1	6.0	1650mAh	7.2%	本発明
13	化合物2	6.0	1680mAh	7.1%	本発明
14	化合物3	6.0	1690mAh	7.0%	本発明
15	化合物1	0.8	1200mAh	5.4%	比較例
16	化合物2	0.8	1000mAh	5.2%	比較例
17	化合物3	0.8	1000mAh	5.0%	比較例
18	比較化合物1	0.8	980mAh	6.0%	比較例
19	同上	6.0	1200mAh	9.0%	比較例
20	同上	2.0	1000mAh	8.0%	比較例
21	同上	4.0	880mAh	5.8%	比較例
22	化合物6	1.5	2100mAh	8.2%	本発明

水溶液を用いて中和滴定して測定）であった。

【0071】シリンダー電池は次のようにして作成した。図1に従い電池の作り方を説明する。上記で作成した正極シート、微孔性ポリエチレンフィルム製セパレーター、負極シートさらにセパレーターを順に積層し、これを巻き状に巻いた。この巻いた電極群（2）を負極端子を兼ねるニッケルめっきを施した鉄製の有底円筒型電池缶（1）に収納し、上部絶縁板（3）を更に挿入した。この電池缶内に上記電解液を注入した後、正極端子（6）、絶縁リング、PTC素子（6.3）、電流遮断体（6.2）、圧力感知弁体（6.1）を積層したものをガスケット（5）を介してかしめて円筒型電池を作成した。

【0072】上記の円筒形電池を充放電機にセットし、各電池に充填した電極群中の正極電位が対リチウム電位で4.2Vになる電気量まで充電したときの電池電圧に合わせて充電電圧を決定し、1.5Aで充電を開始した。この場合、充電は該所定の電圧まで定電流で充電し、充電開始から2.5時間が経過するまで電圧を一定に保つように充電電流を制御した。放電は0.2C電流にて3.0Vまで定電流で実施した。この充放電を50回繰り返して、第1放電時の放電容量に対する50回目の放電容量の維持率を計算した。結果を表1に示した。

【0073】

23	化合物7	1.5	2200mAh	81%	本発明
24	化合物8	1.5	2300mAh	83%	本発明
25	化合物9	1.5	2000mAh	82%	本発明
26	化合物10	1.5	2100mAh	83%	本発明
27	化合物11	1.5	2200mAh	79%	本発明
28	化合物12	1.5	2000mAh	80%	本発明
29	化合物13	1.5	1980mAh	84%	本発明
30	化合物14	1.5	2000mAh	81%	本発明
31	化合物15	1.5	2100mAh	80%	本発明

【0074】表1から明らかなように、本発明の負極材料を使用し、正極と負極の使用量のバランスを本発明の範囲内にして充放電を行った場合に限り、充分な電池容量を有しつつ良好なサイクル性が得られることがわかる。

【0075】実施例2

実施例1の化合物1、2、3、4、11、12、14、
(表2)

電池番号	負極活物質番号	正極活物質含有率	負極活物質含有率	膜厚比 正/負	重量比 正/負	放電容量	備考
							維持率
1	化合物1	90%	20%	1.5	3.8	79%	本発明
2	化合物2	90%	20%	1.5	3.8	80%	本発明
3	化合物3	90%	20%	1.6	3.8	80%	本発明
4	化合物1	90%	60%	2.3	7.0	83%	本発明
5	化合物2	90%	60%	2.4	7.0	83%	本発明
6	化合物3	90%	60%	2.3	7.0	82%	本発明
7	化合物1	90%	80%	3.8	8.5	81%	本発明
8	化合物2	90%	80%	3.5	8.5	80%	本発明
9	化合物3	90%	80%	3.6	8.5	83%	本発明
10	化合物1	90%	0.8%	0.5	1.2	67%	本発明
11	化合物2	90%	0.8%	0.4	1.3	68%	本発明
12	化合物1	90%	9.3%	5.1	8.4	70%	本発明
13	化合物2	90%	9.3%	5.1	8.4	70%	本発明
14	化合物1	60%	60%	0.8	0.9	51%	比較例
15	化合物1	60%	85%	0.8	0.8	50%	比較例
16	化合物1	55%	85%	1.2	0.9	60%	比較例
17	化合物1	75%	75%	3.5	5.8	81%	本発明
18	化合物1	65%	75%	4.5	5.5	73%	本発明
19	化合物1	75%	91%	5.5	6.6	70%	本発明
20	化合物4	80%	60%	1.3	5.5	82%	本発明
21	化合物11	80%	60%	1.3	5.5	81%	本発明
22	化合物12	80%	60%	1.3	5.5	82%	本発明
23	化合物14	80%	60%	1.3	5.5	80%	本発明
24	化合物15	80%	60%	1.3	5.5	82%	本発明

【0077】表2からわかるように本発明の態様に従えば良好な結果が得られる。特に正極合剤層の厚みが、負極の合剤層の厚みよりも大きい場合に好ましい結果が得られる。更に、正極合剤中の活物質含有率と負極合剤中の活物質含有率が、本発明の請求項6及び7で示した範囲にある場合は、より好ましい結果が得られることがわかる。

1.5について、正極活物質重量と負極活物質重量の比及び、正極合剤と負極合剤の膜厚比が表2に示したようになるように負極合剤中の活物質と鱗片状黒鉛の使用量あるいは正極合剤中の活物質とアセチレンブラックの量を変更した。その他は実施例1と同様にシリンダー電池を作製した。結果を表2に示す。

【0076】

【0078】実施例3

実施例1で使用した化合物1～5及び比較化合物1において負極の集電体(18μm厚)に塗布した合剤の膜厚を表3のように変更して実施例1と同様に電池を作製し、50サイクルまで充放電を行い容量の維持率を算出した。結果を表3に示す。なお上記合剤の厚みは集電体の両面の合計厚みとする。

【0079】

(表3)

電池番号	負極活物質番号	合剤/銅箔 厚み比	初期容量	放電容量 維持率	備考
1	化合物1	0, 4	1750mAh	7.7%	本発明
2	化合物2	0, 4	1720mAh	7.4%	本発明
3	化合物9	0, 4	1710mAh	7.5%	本発明
4	化合物1	2, 0	1920mAh	8.5%	本発明
5	化合物2	2, 0	1950mAh	8.6%	本発明
6	化合物9	2, 0	1950mAh	8.3%	本発明
7	化合物1	1.0	2100mAh	8.4%	本発明
8	化合物2	1.0	2200mAh	8.4%	本発明
9	化合物9	1.0	2000mAh	8.3%	本発明
10	化合物1	2.5	2500mAh	7.5%	本発明
11	化合物2	2.5	2300mAh	7.3%	本発明
12	化合物9	2.5	2300mAh	7.2%	本発明
13	化合物1	0, 1	1000mAh	7.1%	本発明
14	化合物2	0, 1	1150mAh	7.0%	本発明
15	化合物9	0, 1	1100mAh	7.0%	本発明

【0080】表3からわかるように集電体の厚みに対しても本発明の請求項8及び9の内容に従えば本発明のケイ素原子を含んだ化合物を活物質として使用した場合には容量が比較化合物に比べて高くかつサイクル性能が特異的に依存性を有し好ましい結果になることがわかる。

【0081】

【発明の効果】本発明により、高容量でかつサイクル寿命の向上した非水二次電池を得ることができる。

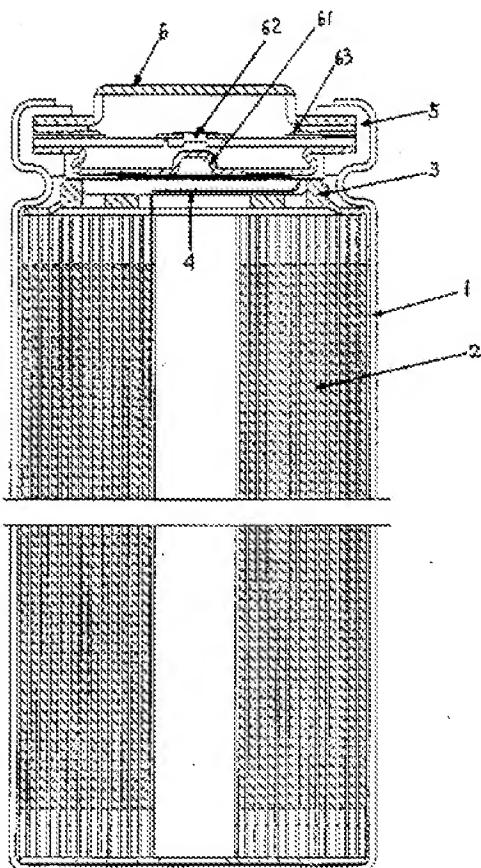
【図面の簡単な説明】

【図1】実施例に使用したシリンダー電池の断面図を示したものである。

【符号の説明】

- 1 負極を兼ねる電池缶
- 2 卷回電極群
- 3 上部絶縁板
- 4 正極リード
- 5 フラスケット
- 6 正極端子を兼ねる電池蓋
- 6.1 圧力感応弁体
- 6.2 電流遮断素子(スイッチ)
- 6.3 PTC素子

【図1】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H003 AA02 AA04 BB01 BB02 BB05
BB02 BB04
5H014 AA02 AA04 EE05 EE10 HH01
HH06
5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL01 AL11
AM02 AM03 AM04 AM05 AM07
BJ02 BJ14 CJ22 DJ07 EJ01
HJ01 RJ04